# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

*Seduta del 5 gennaio 1913.*

P. Blaserna Presidente


## MEMORIE E NOTE
## DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geologia. — *L'arcipelago di Malta.* Nota del Socio C. De Stefani.

### I terreni terziarî.

Il gruppo d'isole di Malta è interamente costituito da terreni del terziario superiore, o più recenti. Causa la grande ricchezza dei loro fossili, sebbene quasi mai gli autori indichino i precisi punti di ritrovamento, essi sono stati illustrati da lunga serie di lavori paleontologici.

Della geologia di queste isole i più benemeriti furono il capitano, poi ammiraglio, Spratt (1) e John Murray (2), il quale, avendo illustrato i depositi dei mari attuali raccolti dal Challenger, volle applicare i suoi studî ai terreni terziarî di Malta e ne pubblicò pure una carta geologica perfezionandone una precedente del conte di Ducie, pubblicata nel 1854 (Goodenough, Valletta). Il geologo e paleontologo Theodoro Fuchs stabilì l'età relativa dei terreni e l'ordinamento dei medesimi, (3) comunemente accettati.

(1) T. Spratt, *On the geology of the Maltese Islands* (Proceed. Geol. Soc. IV, pag. 225), 1843.

(2) J. Murray, *The Maltese Islands with special reference to their geological structure* (The Scottisch geographical Magazine, vol. IV, 1890, Edinburgh).

(3) Th. Fusch, *Das Alter der Tertiaerschichten von Malta* (Stzb. d. kais. Ak. d. Wissensch., Wien, Band LXX), 1874.

Egli, riassumendo gli studî precedenti, pone, cominciando dal basso, la seguente serie, cui metto in parallelo le denominazioni usate su le sue orme dal Murray:

*Untere Kalkstein* (*Lower Coralline Limestone*), Oligocene.
*Pectenschichten von Schio* (*Globigerina Limestone*), Aquitaniano.
*Badner Tegel* (*Blue Clay*), Langhiano.
*Grünsand und Heterosteginenkalk* (*Greensand*), Elveziano.
*Leythakalk* (*Upper Coralline Limestone*).

Io visitai Malta due volte, ed ecco la conclusione delle mie osservazioni:

1°. Il terreno più antico apparisce nella più orientale punta di Gozo, anticamente *Gaulus*, forse *γαῦρος* cioè gigante, al Ras il Kala, in due tratti sul mare, cioè a nord fra il Capo e Ghar id Dorf, e a sud nel Gebel tal Halfa e probabilmente anche nel brevissimo tratto di costa che è ivi presso ad est dello scoglio Gebla tac Cimul. È un calcare semicristallino, bianco o bruno, compatto più d'ogni altro terreno delle isole, nel quale furono aperte cave per costruzione del molo di Migiarro e per altri usi edilizî. Dagli autori è riunito con altri calcari più recenti, come *untere Kalkstein*, ed è l'unica roccia di Malta i cui strati presentino ripide pendenze e piegature anticlinali in mezzo alle argille e marne sovrastanti del Capo o Ras, per modo che il Murray interpretò i contatti come prodotti da triplice o quadruplice sistema di faglie. Causa la difficoltà di estrarli, nessun fossile ben determinato venne notato in quel calcare, costituito da abbondanti foraminifere e frammenti di altri organismi. È possibile che esso sia equivalente agli strati di Schio o forse ai calcari, detti impropriamente Aquitaniani, di Acqui in Piemonte, della Pietra Bismantova, di Subiaco e di tanti altri luoghi dell'Appennino. Apparterrebbe alla parte più antica del Miocene medio, o, tutto al più, alla più recente del Miocene inferiore.

2°. Succedono argille scure dette *Tafal*, che alla superficie si fanno di color ceruleo più chiaro, alternanti spesso con marne simili a quelle del piano sovrastante n. 4. Ricoprono il calcare del Gebel tal Halfa in Gozo, in strato più sottile a nord, più alto ad ovest e sul mare, donde continuano, affiorando assai brevemente, e con lievi interruzioni, lungo il littorale ad O-SO verso il Migiarro, indi alla base della collina del Forte Chambray. Varî pozzi aperti nel calcare sovrastante, quasi alla pari di Ghain Sielem, per condurre acqua al Migiarro, le hanno incontrate. Ivi sono molto scure e scarsissime di fossili. Cooke vi cita un *Diodon Scillae* Ag.: io trovai foraminifere e *Pecten Pasinii* Meneghini, specie comune nel Langhiano di Sardegna e del Leccese.

Pare che le argille affiorino sul mare ad Est e S-E di Comino, ad Il Imnieri e ad Il Mijkta, indi a nord di Malta sullo stretto detto Friegu

(Frioul o Freghi delle Carte) sotto le Torri l'Armier ed al Ramlet tal Kortin. Più a sud sono esattamente indicate nella Carta del Murray nella parte settentrionale di Malta fino alla baia di Fomm ir Rih (Bocca di Vento) ed al Uied il Ghazel, nei quali luoghi scompaiono sotto le rocce più recenti.

In questa parte occidentale di Malta l'argilla occupa, sotto calcari, i tratti più depressi in qualche punto lungo mare, ma principalmente lungo le basse e larghe vallette estese da oriente ad occidente da un mare all'altro. Ad oriente si estende specialmente nel Uied Kannotta fluente al Uied il Ghazel; ad occidente occupa con altrettanta estensione la bassura a nord della Ghain Tuffiha e specialmente del Uied alla baia d'Ineina a nord di Fomm ir Rih.

Nella baia di Fomm ir Rih, certo nelle argille tanto estese sul Uied ta Santi, il Fuchs, che però le unisce a quelle più alte n. 5, cita varî molluschi (*Dolichotoma cataphracta* Broc., *Murex vaginatus* Jan, *Chenopus pespelecani* L., *Axinus angulatus* Sow., *Aturia Aturi* Bast). Gli autori Murray, Cooke ed altri, citano molti altri fossili; ma pur essi non distinguono le argille inferiori n. 2 dalle superiori n. 5.

Nella parte orientale di Malta le argille furono incontrate nel sottosuolo da pozzi scavati per la ricerca di acque. Ai Cappuccini presso la Vittoriosa un pozzo trovò l'argilla con un velo acquifero sotto il calcare, sotto il livello del mare. Egualmente alla Marsa, a S-O del Porto Grande, con intendimento di fare un pozzo artesiano, un foro fondo molte diecine di metri sotto il livello del mare incontrò argilla fossilifera ed acqua salata. Gli esemplari incontrati nello scavo ad ogni 10 piedi inglesi erano conservati all'Università: così mi diceva il prof. Tagliaferro.

Marne negli strati inferiori nell'argilla compaiono con piccola estensione nell'estremo orientale di Gozo, specialmente a sud del Ras il Kala. Compaiono ancora con maggiore estensione nella parte N-E di Malta sulla Kala Mistra e nelle colline che stanno sulla destra del Uied il Ghasel fra Ras il Caura e le Torri della Maddalena, come pure alquanto sulla destra del Uied. Quivi occupano la zona inferiore alle argille.

La stessa intercalazione di marne si verifica negli strati inferiori dell'argilla sulla costa occidentale al Ras il Carraba all'inizio della depressione dell'Uied tal Paules, o di San Paolo.

Le argille riunite con le precedenti in Malta più a sud e in Gozo più a nord del Migiarro, appartengono ad un piano più recente. Per riunire questa zona antica a quella più recente, il Murray ricorre ad una serie di faglie; e per ispiegare la presenza dei calcari nelle colline di Gargur, Nasciar e Musta, a destra del Uied il Ghasel, calcari che egli crede sottostanti alle argille e marne ora indicate, suppone la così detta *Grand Fault* di Malta, per la quale il lato N-O dell'isola si sarebbe abbassato di fronte alla massima parte di S-E.

In realtà le argille e le marne ora indicate, alla baia della Maddalena, sono chiaramente sottostanti, non sovrastanti, ai calcari di Gargur e di Musta.

Coerentemente alle cose dette, il Murray considera come direttamente sovrapposte alle argille di tutti questi luoghi le sabbie glauconifere n. 6, le quali invece stanno sovrapposte soltanto alle argille turchine di altra zona più recente.

3°. Calcare biancastro, compatto, ad *Amphisteginae*(1) ed *Orthophragminae*, verosimilmente ritenute dal Fuchs piccole *Nummulites*, come sul Uied Kirda alla Mellieha e a San Julian in Malta, sul mare a Cenc presso Sannat in Gozo, o più frequentemente calcare a *Lithothamnium* (*Lower coralline Limestone* in parte), talora costituito per l'intero da questa Nullipora, talora accompagnata da *Amphisteginae*, da altre Foraminifere e da altri innumerevoli frammenti organici, giallastro, compatto, detto localmente *Zankor*, a volte passante a strati marnosi e sfatti. In Gozo si trova a Fort Chambray e al Migiarro, dove scende talora al mare sotto le marne a *Globigerina*, n. 4, non sopra, per una supposta faglia, come ritiene il Murray: è costituito da *Amphistegina Lessonii* D'Orb. a S-O dell'isola fra Cenc sotto Sannat e l'Uied della Cala tax Xlendi sotto Munxiar; a N-E gira a levante di Kala. Forma pure parte di Comino e Cominotto e tutta la regione settentrionale di Malta, dove costituisce la roccia più superficiale fino alla valle della Mellieha o Salina o Uied il Ghasel ed all'Uied ta Santi. Oltre l'Uied il Ghasel, lungo la regione settentrionale dell'isola, forma le colline di Musta e quelle sul mare fino a San Giulian. Quivi si hanno calcari costituiti da *Amphistegina Lessonii* D'Orb. e da piccole *Orthophragminae*, e al Campo Pembroke il Gregory cita l'*Echinolampas equizonatus* (Greg.). I calcari sono ivi nella continuazione immediata di quelli ad ovest, con maggiore altezza ma senza separazione di faglie. Seguitando la costa a N-E ne compariscono ancora ristretti lembi nella collina dei Cappuccini alla Vittoriosa, a sud di Senglea, nella baia di Marsa Scala, e nell'interno lungo il Uied Kirda a est di Zebbug sotto forma di calcari a *Amphistegina* e con aspetto più arenoso nella loro parte superiore, fra Zebbug e la Notabile.

(1) Che si tratti di *Amphistegina*, non di *Nummulites*, oltre la dissimmetria delle due superfici, lo mostrano il numero dei giri, il sistema canalifero, l'andamento dei setti. Le muraglie, nelle numerose sezioni da me fatte, si vedono formate da distinte lamelle e minutamente perforate: anche i setti sono traversati da tubuli diritti, semplici, fittissimi. In alcune sezioni rispondenti alla faccia meno convessa, vedonsi i setti rapidamente incurvati e biforcati presso il margine. Il Brady unisce alla *A. Lessonii*, la *A. Hauerina* e la *A. mammillata* D'Orb. del Miocene medio del bacino di Vienna; e si dovrebbe aggiungere la *A. Targionii* Mgh. del Pliocene Italiano. Vedonsi esemplari con camera centrale grande, ed altri senza.

Il Fuchs ricorda parecchi fossili raccolti presso il Forte Ricasoli, e ad alcuni di essi dà nomi di specie oligeniche; ma poichè si tratta di nuclei e di modelli, poichè negli stessi calcari altrove quei fossili non compariscono, e poichè gli strati sottostanti appartengono già ad età più recente dell'Oligocene, quelle denominazioni sono da accogliere con riserva. Nelle stesse vicinanze presso la Vittoriosa, entro una roccia molto arenacea sovrastante, si raccolgono *Operculine*, *Orthophrogminae* e *Lepidocyclinae* gigantesche alcune delle quali del diametro di 1 decimetro e *Scutellae*, generi che altrove si rinvengono anche nel Miocene medio; ed il Gregory indica un *Cidaris* da lui chiamato *oligocenus* Greg.

Oltre l'Uied ta Santi e la baia di Fomm ir Rih i calcari seguitano lungo la costa meridionale, formando le ripidissime pareti littorali fino a sud di Zurrico senza ricomparsa di altro terreno sottostante, e passano con insensibile graduazione alle marne n. 4. Ivi, come al Ras il Pelligrin ed alla baia di Fomm ir Rih, i calcari a *Nulliporae* giallastri, sono per lo più sfatti, alquanto arenacei. In questi calcari che il Fuchs impropriamente riunisce a quelli superiori n. 7, nella baia predetta egli trovò strati fossiliferi, come io li trovai negli strati più marnosi poco sopra le argille nell'adiacente Uied ta Santi, con *Terebratula* Costae Seg. (*T.* cfr. *hungarica* Suess del Fuchs), con numerosi altri fossili (*Echinolampas Hayesianus* Desor., *Opissaster Scillae* Wright, *Hemiaster vadosus* Greg. citati dal Gregory nella baia di Fomm ir Rih, *Clypeaster altus* Leske, *Echinolampas hemisphaericus* Lck., citati dallo stesso Gregory nel calcare di Ghain Toffiha, da me in parte trovati pure sul Uied ta Santi, *Pecten scabrellus* Lck., *P. Bollenensis* Mayer, *Ostreae*, *Vermetus Woodii* Mörch, *Carcharadon megalodon* Ag. ecc.)

Gli strati a *Nulliporae* di questa zona, e lo stesso sarà da dire di quelli della zona superiore n. 7, si sono originati, secondo John Murray, a profondità di 20 a 50 fathoms in mare aperto, caldo, non molto lungi dalla piattaforma littorale ma lungi dall'imboccatura di acque dolci.

4°. La più estesa roccia del Gruppo è la marna chiara a *Globigerinae* (*Globigerina Limestone*), le cui Foraminifere, come quelle di tutti gli altri strati, furono indicate dal Murray. Essa occupa quasi tutta la metà occidentale di Gozo e i due terzi orientali di Malta, diminuendo però d'altezza nella regione S-O di questa. Alterna spesso con piccole lenti argillose turchine, oppure, in taluni strati, è talmente calcarifera e compatta, detta localmente in tal caso *Franca*, che lungo le coste venne talora attribuita al calcare n. 3. A questo, negli ampi tratti indicati, è regolarmente sovrapposta; ma nei colli di Ben Gemma e sulla costa occidentale di Malta è gradatamente collegata col medesimo; mentre poi ad oriente di Gozo vi fa passaggio e talora vi alterna il calcare a *Nullipore* di Nadur del piano sovrastante n. 7: infatti le marne ben distinte di Xeuchia e di Ghain Sielem, passando ad est verso Kala, sotto il colle di Nadur, divengono sempre più calcarifere ed

alternanti nell'unica massa dei calcari nn. 3 e 7, mentre a nord, fra Nadur e Casal Caccia, sebbene in più sottile strato, seguitano più distinte fra le due zone calcaree e sono coperte da strati argillosi n. 5, contenendo pur sempre i soliti *Pecten Koheni* Fuchs, *P. Pasinii* Mgh., ecc.

Infatti le scogliere a *Nulliporae* così alte e così durature ad est di Gozo si alzavano nel mare a circa 50 fathoms di profondità, mentre all'intorno il fondo lentamente scendeva, ed a profondità maggiori si depositavano, talora contemporaneamente, le marne.

I fossili più facilmente isolabili e più noti, talora confusi con quelli dei calcari nn. 3 e 7, provengono da questo piano, ma pochissimi sono quelli citati da località precise.

Ovunque, sulle superficie esposte da lungo tempo all'aria, come ben notò il Fuchs, risaltano, più compatti, i tubi lasciati dal passo degli animali che traversavano il fondo del mare.

In Gozo, fra gli Echini, il Gregory cita una *Studeria Spratti* Wright a Marsalforno e *Sarsella anteroalta* Greg. a Dueira. Io ho trovato quivi verso la Cala, in uno degli strati più bassi, in abbondanza *Opissaster Scillae* Wright, del quale pur trovai un individuo corroso e fosfatizzato in uno strato superiore a noduli, quasi un *bone bed* insieme con numerosi Briozoi, con *Cassis sp.* (= *C. Gulai* De Greg. fondata su nuclei mal determinabili), e con *Crania sp. n.* cfr. *abnormis Defr.*, però fornita anche esternamente di costicine radiali, aderente ai noduli. In altro strato più alto, benchè sotto il banco a noduli, vi trovai abbondanti *Schizaster Parkinsoni* Defr, raro *Brissopsis Duciei* Wright ed un *Brissus depressus* Gregory (*Brissus Gregoryi* Stefanini) determinato, come gli altri Echini, dallo stesso Stefanini, e con essi il *Pecten flabellum* Ugolini, una delle tante variazioni del *P. Koheni* Fuchs.

Nella parte più alta delle marne a S. Antonio presso Victoria raccolsi, coi noduli fosfatici, *Cavolinia Audenini* Vinassa e *Vaginella Rzehaki* Kittl. Pteropodi comuni nel Langhiano dell'Italia settentrionale, e quest'ultimo anche nel Bacino del Danubio. Nelle scarse marne intercalate ai calcari ad est dell'isola, poco sopra il livello di quelli n. 3 a Kala, il Cooke trovò *Cavolinia Cookei* Simonelli.

Frammenti di Pteropodi pur sempre riempiti da fosfato calcico, forse residuo dei pasti di Cetacei, abbondano anche in Malta. A Zebbug raccolsi la *Vaginella Calandrellii* Michelotti, a Luca *Cavolinia interrupta* Bonelli, *V. testudinaria* Michelotti, *V. depressa* Daudin, con *Stephanophyllia imperialis* Michelin, *Discotrochus* sp. e *Terebratula* (*Liothyrina*) *miocenica* Michelotti.

Importa notare due molari di *Mastodon angustidens* Cuv., raccolti in Gozo nella Baia di Marsalforno e nelle vicinanze della Colla il Baida, descritti da Adams. Le terre donde essi provenivano, forse la parte settentrionale della Sicilia o quella dell'Africa, non potevano essere eccessiva-

mente lontane. Va pure ricordato l'*Ichthyosaurus gaudensis* Hulke trovato in Gozo. Adams pure conferma che si tratta di un Ittiosauro di Gozo. Questo tipo rettiliano era ed è tuttora considerato come estinto nella Creta; ma il ritrovamento di Gozo non stupirà quando si consideri che dei resti ne vennero trovati pur nell'Eocene superiore dell'Appennino nell'Emilia (*I. campylodon* Carter) e nel London Clay di Sheppey in Inghilterra, non che forse nello stesso Miocene medio se non pur nell'Eocene superiore al Castelluccio nel Bolognese. Può darsi che fossero animali d'alto fondo. In queste marne principalmente trovansi noduli di fosfati più volte descritti e che ritengo sieno coproliti di selacii, d'ittiosauri (?), di coccodrilli, di squalodonti e di altri vertebrati pelagici (1). Nei lavori pel nuovo dock al Porto Grande di Malta fu trovata dell'ambra.

Queste marne, secondo il Murray, furono depositate in un mare fondo da 300 a 1000 fathoms, tuttavia con presenza di materie detritiche sottilissime provenienti da terra ferma.

5°. Succedono altre argille o sabbie turchine o talora, per idrossidazione del ferro, giallastre, con noduletti di pirite limonitizzata, simili al n. 2; ma non accompagnate da marne.

In Gozo si trovano sopra le marne alla base di tutte le alture della metà orientale: in Malta, dove sono molto meno estese, compaiono nella stessa situazione, nella parte occidentale, affiorando a pie' delle pendici dei calcari a *Nulliporae* superiori che formano le più alte colline a sud del Uied il Ghasel, estese fra Ben Gemma, la Notabile, Verdala, S. Lorenzo, S. Giorgio e il mare, internandosi pur verso Dingli in fondo all'Uied tal Isperanza.

Tutti gli autori le confusero con le argille della zona n. 2, spiegando le necessarie, appariscenti, interruzioni, con faglie, delle quali sul posto non vedonsi tracce. I fossili sono appena diversi da quelli delle marne n. 4, non per età, ma per *facies*, abbondando in queste argille, che sono pure alquanto più sabbiose, gli Pteropodi. In Gozo nelle sabbie argillose di questa zona sotto Nadur dove sono immediatamente sottostanti ai calcari n. 7 ho trovato, *Eupatagus De Koninckì* Wright, *Cavolinia* sp. n. intermedia fra la *revoluta* Bell. e la *taurinensis* Sism., *Cuvieria intermedia* Bell., *Vaginella depressa* Daud., *Spirialis* sp., *Janthina* sp., *Pecten flabellum* Ugolini, e nelle stesse sabbie, sovrastanti ad argille, a S. Antonio, *Vaginella Calandrellii* Michl., *Janthina* sp.

Il Fuchs, di Elasri in Gozo, che probabilmente è El Asir (alcuni scrivono Aasirr, altri Talassiri) a N-NO di Victoria, descrive la *Scalaria Melitensis* Fuchs, che è molto vicina alla *S.* (*Cirsotrema*) *subspinosa* Grateloup del Miocene nei dintorni di Bordeaux.

(1) O. Tobler e C. De Stefani, *I fosfati di Malta* (Atti R. Acc. Georgofili, serie V, vol. IX, 1912).

In Malta nelle argille turchine alla stazione di Notabile trovai *Cavolinia Audenini* Vinassa, comune pure negli strati più marnosi, a noduli fosfatici, sottostanti, *Vaginella Calandrellii* Michelotti, *Janthina delicata* Philippi, *Pecten De Stefanii* Ugolini, *P. placenta* Fuchs, *Basterotia* sp. n. (1), *Opissaster Scillae* Wright, *Flabellum extensum* Michelin *Balanophyllia* 2 *sp.*, *Ceratotrochus* 2 o 3 *sp.*, *Conotrochus sp.* e *Crania sp. n.*, aderente ai noduli fosfatici.

Nelle stesse argille, nel versante opposto, sotto Imtarfa, il Cooke cita *Terebratula sinuosa* Broc., che è forse la *T. Costae* Seg.

Le argille di questo piano hanno apparenza di essersi depositate presso poco nelle stesse circostanze e profondità delle marne n. 4, quindi a profondità alquanto maggiori delle argille del piano n. 2.

6°. In Gozo sovrastano quasi sempre con regolarità argille verdi per Glauconia, o nere, dette *Ramel*, alte fino a 35 piedi inglesi, in molti punti zeppe di *Heterostegina papyracea* Seguenza, specie distintiva dell'Elveziano di Calabria cui alcuni autori serbano il nome della vivente *H. depressa* D'Orb., in altri di *Globigerinidae* a nucleo *glauconioso* trasformato in idrossido di ferro, come nelle cime dei varî colli a settentrione della città di Rabato, ora Victoria. Sulla costa N-E presso la Marsa il Forno, posano direttamente sulle marne n. 4.

In quelle argille a *Globigerina* nel Ghelmus, il Fuchs citò varî molluschi (*Proto cathedralis* Brong., *Cytherea multilamella* Lck., *Isocardia cor* L., *Cardium multicostatum* Broc., *Lucina incrassata* Dub., *Arca Fichteli* Desh., *Ostrea digitalina* Eichw., *Pecten cristatus* Bronn ecc. (2). Io vi ho trovato pure *Pecten flabellum* Ug. e *P. Kochi* Locard, specie distintiva dell'Elveziano in Corsica, Sardegna, Umbria, Toscana, nella collina di Torino, in Algeria, in Egitto, in Portogallo, una piccolissima ben distinta specie paragonabile al *P. incomparabilis* Risso vivente e fossile nel Pliocene, ed un corno di *Procervulus* vicino al *P. aurelianensis* Gaudry, il quale, coi *Mastodon* già citati, è fra i pochissimi fossili terrestri scoperti nel Miocene dell'isola, attestanti che la terraferma non era eccessivamente lontana. Supponendo, come si ritiene avvenga oggi nel Mare Pacifico, che la Glauconia derivasse da trasformazioni di componenti d'origine vulcanica in eventuale rapporto con le eruzioni le quali infestavano contemporaneamente i mari di Sicilia, esaminai e feci esaminare, ma invano, se si trovassero nell'argilla verde indizî di materiali vulcanici. A. Renard, che la ha osservata per conto

(1) Della grandezza della vivente *Poromya granulata* Forbes, diversa dalla *B.* (*Eucharis*) *cypricardina* De St. et Pant. del Pliocene Senese, dalla *B. corbuloides* Mayer del Miocene medio Viennese, più vicina alla *B.* (*Anisodonta*) *trigona* Cossmann dell'Eocene del Bacino di Parigi, ma più breve, più triangolare.

(2) Tra i fossili di questo piano deve citarsi pure l'*Ostrea acuticosta* Seguenza, che si trovò nel Miocene medio di Calabria e dell'Abruzzo.

del Murray, vi trovò, oltre la glauconia, microscopici frammenti di feldspati, quarzo, zircone, orneblenda, augite, magnetite, tormalina, come in tutte le altre rocce del Gruppo, (1) salvo la magnetite. L'augite come la magnetite potrebbero anche derivare da eruzioni vulcaniche coeve: ma piuttosto si direbbe che quei materiali provengano di prima o di seconda mano da terreni cristallini antichi.

A S-E di Victoria, sopra le argille turchine ivi scarse, trovasi appena indizio di argilla verdognola o gialliccia equivalente forse agli strati a Glauconia, ma coi medesimi fossili delle marne *Langhiane* n. 4; spesso le argille sabbiose n. 5 sottostanno direttamente ai calcari a *Nulliporae* superiori, qualora non manchino esse pure.

In quella regione a levante dell'isola, nella gran massa dei calcari a *Nulliporae* del colle di Nadur, a Kala, alternano calcari a *Heterostegina costata* D'Orb., specie propria del Miocene di Nussdorf nel Bacino di Vienna e diversa, forse per varia natura del fondo, dalla *H. papyracea* Seg. delle sabbie verdi, che è liscia, sottile, senza costole: può darsi che questi strati calcarei sieno equivalenti alle sabbie verdi. Così avviene, come già notò il Fuchs, nella parte occidentale di Malta a sud della Fomm ir Rih nei colli di Ta Ben Gemma, Dingli, Notabile, dove l'argilla sabbiosa appena verdognola, con Pteropodi fosfatizzati, con dentini di Selacii e con noduli fosfatiferi si confonde con l'argilla cerulea sottostante. A Dingli, come a Kala in Gozo vi sono calcari a *Heterostegina*. Gli autori segnano argilla verde per tutto, anche a nord di Fomm ir Rih dove essa manca, e dove gli strati suoi sono appena visibili e non regolari in mezzo alla parte superiore dell'argilla turchina.

7°. Copre tutte le rocce precedenti il calcare a *Lithothamnium* (*Upper coralline Limestone*), per lo più diverso, a cagione di alquanto minore compattezza, da quello del n. 3. In Gozo, esso copre tutte le isolate cime della parte settentrionale a Victoria, dove trovai nuclei di *Strombus coronatus* Defrance, e a nord, come pure, con maggiore estensione, forma tutto l'altipiano di Sciagra o Casal Caccia e di Nadur nel lato orientale. In questa regione anzi, come dissi, il calcare, sovente arenaceo, sembra fare tutt'una massa con gli strati del n. 3. Vi sono però intercalazioni di marne n. 4 pure assai calcaree, fornite delle solite specie di *Pecten*, *Echinolampas* ed altri fossili. Nel lato ovest sono intercalazioni di argille marnose e sabbiose rispondenti alla zona n. 5.

In Malta questo calcare a *Nulliporae* forma tutto l'altipiano più elevato dell'isola nel suo lato occidentale a sud del Uied il Ghasel, ad ovest di Notabile fra ta Ben Gemma e ta Kemmuna. Forma anche lo spartiacque

(1) Il Salmojraghi nella marna a *Globigerina* trovò inoltre ilmenite, rutilo, granato, cianite, muscovite, sericite, staurolite, spinello.

principale dell'isola, poichè ad est ne discendono tutte le più lunghe valli di essa che lo intaccano formando all'origine come altrettanti circhi dall'orlo scosceso; mentre ad ovest, fra l'Uied l'Imtahleb e la Madonna del Carmelo esso precipita quasi direttamente al mare, e negli altri punti ne discendono due o tre brevissime vallette.

Nel tratto orientale fra la Notabile e San Lorenzo alla base alternano ancora strati argillosi con Pteropodi ed altri fossili per lo più frammentizî, fosfatizzati, e marne calcarifere, nelle quali trovai qualche isolato *Lithothamnium* e resti di Pesci Teleostei; superiormente marne simili a quelle del n. 4 alternano con calcari a *Nulliporae* od altrimenti organogenici e con marne assai calcarifere come quelle che stanno alla base del medesimo piano 4 nei colli di Ben Gemma; però a ponente, e forse ad un livello appena superiore, si estende il calcare a *Nulliporae*. E, come in Gozo, un vero banco, costituente in origine una estesa scogliera, ampia circa 20 km², e prima che fosse diminuita dalla corrosione marina ed atmosferica certo molto più; scogliera fondata sul suolo delle marne assai calcaree, costituita da *Lithothamnium* apparentemente della stessa specie dei calcari n. 3, ancora verticali, coi fillomi curvati in basso, separati, o più o meno intrecciati, che si innalzavano pari su tutta la superficie con accrescimento indefinito, non cementati nè formanti una massa compatta come taluni dei più antichi strati del piano n. 3. Relativamente rari sono i fossili invertebrati integri: frequentissimi invece ne sono i minuti frammenti. Nei colli di Ben Gemma vi ho notato *Pecten Malvinae* Dub. e frammenti di Brachiopodi.

Il Gregory cita *Clypeaster altus* Leske, a Ben Gemma, a Dingli, *C. marginatus* Lck., e *Schizaster Scillae* Desm. a Dingli.

Il Gregory dà un elenco di altri echini, il Fuchs e il De Gregorio di molluschi, il Murray di foraminifere trovati nei calcari, ma senza specificare le relative località e gli strati.

Meccanica. — *Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi.* Nota I del dott. Lucio Silla, presentata dal Socio V. Volterra.

Supponiamo dato un mezzo elastico isotropo limitato da una superficie chiusa $\sigma$: indichiamo con S lo spazio finito e con S′ lo spazio infinito limitati rispettivamente da $\sigma$. Sia, inoltre, $n$ la normale nei punti di $\sigma$, e stabiliamo che la direzione positiva di $n$ sia quella rivolta verso lo spazio S.

Circa la superficie $\sigma$, supporremo che essa soddisfi alle seguenti condizioni:

1°) in ogni suo punto ammetta un piano tangente determinato, variabile con continuità al variare con continuità del punto di contatto;

2°) esista un numero fisso positivo $\alpha$ tale che, indicando con $\widehat{nn'}$ l'angolo formato dalle direzioni positive delle normali $n$ ed $n'$ in due punti qualsiasi $p$ e $p'$ di $\sigma$ e con $r'$ il vettore $\overline{pp'}$, si abbia

$$\widehat{nn'} < r^{\alpha}.$$

Le precedenti condizioni geometriche sono, in particolare, soddisfatte per qualunque superficie $\sigma$ a curvatura finita.

Ora mi propongo di dimostrare che esiste sempre una serie infinita di deformazioni del mezzo elastico considerato, che chiameremo *deformazioni fondamentali*, dipendenti esclusivamente dalla superficie $\sigma$ data e dalle costanti di isotropia del mezzo elastico, tali che una deformazione qualunque di questo mezzo è sempre eguale alla sovrapposizione di un numero finito od infinito di deformazioni fondamentali.

Abbiamo così ottenuto un'estensione del noto sviluppo di una funzione armonica in serie di *funzioni fondamentali* del Poincaré [1].

Nella presente ricerca seguirò il metodo tenuto dal prof. Lauricella nel problema analogo delle funzioni armoniche per le aree piane [2], avvertendo però che, analogamente a quanto si verifica pel problema delle funzioni armoniche nei campi a tre dimensioni, non s'incontreranno nel presente problema di elasticità, le singolarità che il prof. Lauricella ha dovuto considerare pe. le funzioni armoniche nel piano.

Dovremo, innanzi tutto, mostrare come si possa, dati gli spostamenti su superficie, risolvere il problema di equilibrio elastico per mezzo di semplici strati elastici e, in questa prima Nota, stabiliremo appunto una condizione necessaria e sufficiente, alla quale debbono soddisfare detti spostamenti, affinchè il problema stesso abbia una soluzione.

A tale proposito aggiungo che in questo lavoro offrirò un primo esempio di risoluzione di sistemi di equazioni integrali di prima specie.

* * *

Conveniamo che i punti di $\sigma$ siano rappresentati generalmente da un sistema di coordinate curvilinee ortogonali $\alpha$, $\beta$, mentre con $p'(\alpha', \beta')$ rappresenteremo un punto determinato della superficie.

Stabilita poi una terna di assi cartesiani ortogonali, distinguiamo con $P(\xi, \eta, \zeta)$ il polo e con $(x, y, z)$ un punto qualunque variabile in S o in S'.

Supponiamo ora date ad arbitrio tre funzioni $u(\alpha, \beta)$, $v(\alpha, \beta)$, $w(\alpha, \beta)$, finite e continue nei punti di $\sigma$, che intendiamo debbano rappresentare le

[1] C. H. Poincaré, *La méthode de Neumann et le problème de Dirichlet* (Acta Mathematica, tomo XX, 1895-96-97).

[2] C. Lauricella, *Sull'equazione integrale di 1ª specie relativa al problema di Dirichlet nel piano* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, tomo XIX, 1° sem. 1910).

componenti, rispetto agli assi, degli spostamenti dati in superficie: ci proponiamo di costruire, sopra $\sigma$, un sistema di semplici strati elastici $V_1(\xi, \eta, \zeta)$, $V_2(\xi, \eta, \zeta)$ e $V_3(\xi, \eta, \zeta)$ tali che si abbiano:

$$V_1(\alpha', \beta') = u(\alpha', \beta') \ , \ V_2(\alpha', \beta') = v(\alpha', \beta') \ , \ V_3(\alpha', \beta') = w(\alpha', \beta'),$$

per ogni punto $(\alpha', \beta')$ di $\sigma$.

A tal fine ammettiamo che esistano tre funzioni $\varphi(\alpha, \beta)$, $\psi(\alpha, \beta)$, $\chi(\alpha, \beta)$ finite e continue dei punti di $\sigma$, le quali rappresentino le densità dei tre strati elastici richiesti; potremo scrivere:

$$(1)\quad \begin{cases} V_1(\xi, \eta, \zeta) = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \{\varphi(\alpha, \beta) u' + \psi(\alpha, \beta) v' + \chi(\alpha, \beta) w'\} d\sigma = \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) u' \, d\sigma, \\ V_2(\xi, \eta, \zeta) = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \{\varphi(\alpha, \beta) u'' + \psi(\alpha, \beta) v'' + \cdots\cdots\} d\sigma = \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) u'' \, d\sigma, \\ V_3(\xi, \eta, \zeta) = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \{\varphi(\alpha, \beta) u''' + \cdots\cdots\cdots\cdots\} d\sigma = \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) u''' d\sigma. \end{cases}$$

dove le $u'$, $v'$, $w'$, $u''$, $v''$, ..., $u'''$, ... indicano i noti integrali singolari delle equazioni dell'equilibrio elastico, dati dal Somigliana.

Poichè le funzioni $V_1(\xi, \eta, \zeta)$, $V_2(\xi, \eta, \zeta)$ e $V_3(\xi, \eta, \zeta)$ debbono coincidere, sul contorno $\sigma$, con le funzioni arbitrariamente date $u(\alpha, \beta)$, $v(\alpha, \beta)$, $w(\alpha, \beta)$, si avranno le equazioni:

$$(2)\quad \begin{cases} u(\alpha', \beta') = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma u' \ (\alpha, \beta \ ; \ \alpha', \beta') \, \varphi(\alpha, \beta) \, d\sigma, \\ v(\alpha', \beta') = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma u'' (\alpha, \beta \ ; \ \alpha', \beta') \, \varphi(\alpha, \beta) \, d\sigma, \\ w(\alpha', \beta') = \dfrac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma u''' (\alpha, \beta \ ; \ \alpha', \beta') \, \varphi(\alpha, \beta) \, d\sigma. \end{cases}$$

Inoltre, in virtù della continuità ammessa per le funzioni $\varphi(\alpha, \beta)$, $\psi(\alpha, \beta)$, $\chi(\alpha, \beta)$, esisteranno nei punti di $\sigma$ le pseudo-tensioni corrispondenti agli strati elastici (1), tanto dalla parte di S, quanto dalla parte di S' [1]: in-

[1] Cfr. G. Lauricella, *Alcune applicazioni della teoria delle equazioni funzionali alla fisica-matematica*. I. Nuovo Cimento, ser. V, tom. XIII, gennaio-giugno 1907).

dichiamole con $V_1(\xi,\eta,\zeta)$, $\overline{V}_2(\xi,\eta,\zeta)$, $\overline{V}_3(\xi,\eta,\zeta)$ e $\overline{\overline{V}}_1(\xi,\eta,\zeta)$, $\overline{\overline{V}}_2(\xi,\eta,\zeta)$, $\overline{\overline{V}}_3(\xi,\eta,\zeta)$ rispettivamente.

Osserviamo, ora, che le funzioni $u', v', \dots, u'', \dots u''', \dots$ sono regolari allorchè il polo $(\xi,\eta,\zeta)$ è nel campo finito S e il punto variabile $(x,y,z)$ si trova nel campo infinito S′ e viceversa; quindi, se indichiamo con $X'_\sigma$, $Y'_\sigma, \dots X''_\sigma, \dots, X'''_\sigma, \dots$ le tensioni in superficie corrispondenti a quelle deformazioni, possiamo applicare il teorema di reciprocità del Betti alle deformazioni $u', \dots, u'', \dots, u''', \dots$ ed al sistema di deformazioni $u, v$ e $w$ di cui le pseudo-tensioni nei punti di $\sigma$ sono $\overline{V}_1, V_2, \dots, \overline{\overline{V}}_1, \dots$; pertanto risulteranno le equazioni seguenti:

$$(3)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u(\alpha,\beta)\,.\,X'_\sigma\,d\sigma = \dfrac{1}{2\pi}\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u'\,.\,\overline{\overline{V}}_1\,d\sigma, \\ \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u(\alpha,\beta)\,.\,X''_\sigma\,d\sigma = \dfrac{1}{2\pi}\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u''\,.\,\overline{\overline{V}}_1\,d\sigma, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

se il polo $(\xi,\eta,\zeta)$ si trova nel campo finito S, e

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u(\alpha,\beta)\,.\,X'_\sigma\,d\sigma = \dfrac{1}{2\pi}\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u'\,.\,\overline{V}_1\,d\sigma, \\ \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u(\alpha,\beta)\,.\,X''_\sigma\,d\sigma = \dfrac{1}{2\pi}\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u''\,.\,\overline{V}_1\,d\sigma, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

se il polo $(\xi,\eta,\zeta)$ si trova nel campo infinito S′.

Dall'esame delle formole (3) e (4) è lecito desumere la conclusione che se, date ad arbitrio le funzioni finite e continue $u(\alpha,\beta)$, $v(\alpha,\beta)$, $w(\alpha,\beta)$, esistono gli strati elastici (1); o, ciò che fa lo stesso, se il sistema di equazioni integrali di prima specie (2), nelle funzioni incognite $\varphi, \psi, \chi$, ammette un sistema di soluzioni finite e continue, i pseudo-doppî strati elastici seguenti

$$(5)\qquad \begin{cases} W_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u(\alpha,\beta)\,X'_\sigma\,d\sigma, \\ W_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u(\alpha,\beta)\,X''_\sigma\,d\sigma, \\ W_3(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \boldsymbol{\Sigma} u(\alpha,\beta)\,X'''_\sigma\,d\sigma, \end{cases}$$

si debbono trasformare *necessariamente* in strati elastici semplici, tanto nel campo S, dove sono:

$$(6)\qquad \begin{cases} u_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u' \,.\, \overline{\overline{\nabla}}_1\, d\sigma, \\ v_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u'' \,.\, \overline{\overline{\nabla}}_1\, d\sigma, \\ w_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u''' \,.\, \overline{\overline{\nabla}}_1\, d\sigma, \end{cases}$$

quanto nel campo S', dove sono:

$$(7)\qquad \begin{cases} u_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u' \,.\, \overline{\nabla}_1\, d\sigma, \\ v_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u'' \,.\, \overline{\nabla}_1\, d\sigma, \\ w_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u''' \,.\, \overline{\nabla}_1\, d\sigma. \end{cases}$$

La trasformabilità, dunque, dei doppî strati (5), costruiti con le date funzioni $u, v, w$, nei semplici strati (6) e (7), rispettivamente in S e in S', risulta *condizione necessaria* per la risoluzione del problema enunciato in principio, o anche per la risoluzione del sistema di equazioni integrali di 1ª specie (2).

Reciprocamente: si ammetta che i pseudo-doppî strati elastici $W_1, W_2$ e $W_3$, costruiti con le funzioni finite e continue $u(\alpha,\beta)$, $v(\alpha,\beta)$, $w(\alpha,\beta)$, arbitrariamente date su $\sigma$, si possano trasformare, nel campo S, negli strati elastici $u_1, v_1$ e $w_1$ e, nel campo S', negli strati elastici $u_2, v_2$ e $w_2$. Posto, allora,

$$\lim_{P\equiv p'} W_1(\xi,\eta,\zeta) = \overline{W}_1(\alpha',\beta') \quad , \quad \lim_{P\equiv p'} W_2(\xi,\eta,\zeta) = \overline{W}_2(\alpha',\beta') \, , \ldots ,$$

se il punto P è nell'interno del campo finito S, e

$$\lim_{P\equiv p'} W_1(\xi,\eta,\zeta) = \overline{\overline{W}}_1(\alpha',\beta') \quad , \quad \lim_{P\equiv p'} W_2(\xi,\eta,\zeta) = \overline{\overline{W}}_2(\alpha',\beta') \, , \ldots ,$$

se P è nell'esterno del campo infinito S', a causa delle note formole di discontinuità dei pseudo-doppî strati attraverso $\sigma$, si potrà scrivere:

$$(8)\qquad \begin{cases} \overline{W}_1(\alpha',\beta') - \overline{\overline{W}}_1(\alpha',\beta') = 2u(\alpha',\beta'), \\ \overline{W}_2(\alpha',\beta') - \overline{\overline{W}}_2(\alpha',\beta') = 2v(\alpha',\beta'), \\ \overline{W}_3(\alpha',\beta') - \overline{\overline{W}}_3(\alpha',\beta') = 2w(\alpha',\beta'). \end{cases}$$

Ma, per l'ipotesi ammessa, le funzioni $W_1$, $W_2$ e $W_3$ coincidono con le funzioni $u_1$, $v_1$ e $w_1$ nel campo S e con le funzioni $u_2$, $v_2$ e $w_2$ nel campo S'; quindi, sul contorno $\sigma$, saranno:

$$\overline{W}_1(\alpha', \beta') = u_1(\alpha', \beta') \ , \ \overline{W}_2(\alpha', \beta') = v_1(\alpha', \beta') \ , \ \overline{W}_3(\alpha', \beta') = w_1(\alpha', \beta') \ ,$$

dalla parte di S, e:

$$\overline{\overline{W}}_1(\alpha', \beta') = u_2(\alpha', \beta') \ , \ \overline{\overline{W}}_2(\alpha', \beta') = v_2(\alpha', \beta') \ , \ \overline{\overline{W}}_3(\alpha', \beta') = w_2(\alpha', \beta') \ ,$$

dalla parte di S'.

Pertanto, avuto riguardo alle (8), si potrà pure scrivere:

$$\begin{aligned} u_1(\alpha', \beta') - u_2(\alpha', \beta') &= 2u(\alpha', \beta') \ , \\ v_1(\alpha', \beta') - v_2(\alpha', \beta') &= 2v(\alpha', \beta') \ , \\ w_1(\alpha', \beta') - w_2(\alpha', \beta') &= 2w(\alpha', \beta') \ ; \end{aligned}$$

ovvero, per le (6) e (7):

$$(9) \qquad \begin{cases} u(\alpha', \beta') = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_\sigma \Sigma u' \ (\alpha, \beta \ ; \alpha', \beta') \cdot \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_1 - \overline{V}_1) \, d\sigma \ , \\ v(\alpha', \beta') = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_\sigma \Sigma u'' \ (\alpha, \beta \ ; \alpha', \beta') \cdot \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_1 - \overline{V}_1) \, d\sigma \ , \\ w(\alpha', \beta') = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_\sigma \Sigma u''' \ (\alpha, \beta \ ; \alpha', \beta') \cdot \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_1 - \overline{V}_1) \, d\sigma \ . \end{cases}$$

Dal confronto delle equazioni (2) con le equazioni (9) risulta che il sistema di equazioni integrali di 1ª specie (2) ammette la soluzione:

$$(10) \qquad \begin{cases} \varphi(\alpha, \beta) = \dfrac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_1 - \overline{V}_1) \quad , \quad \psi(\alpha, \beta) = \dfrac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_2 - \overline{V}_2) \ , \\ \chi(\alpha, \beta) = \dfrac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_3 - \overline{V}_3) \ . \end{cases}$$

Vale a dire: se si sanno trasformare i pseudo-doppî strati elastici (5) nei semplici strati elastici (6) e (7), rispettivamente nel campo finito S e nel campo infinito S', di guisa che si possano considerare note le funzioni $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$, $\overline{V}_3$ e $\overline{\overline{V}}_1$, $\overline{\overline{V}}_2$, $\overline{\overline{V}}_3$, allora si ottiene, mediante le formole (10), una soluzione del sistema di equazioni integrali di 1ª specie (2), e perciò si possono costruire i semplici strati elastici (1) che risolvono il problema enunciato in principio.

E qui possiamo aggiungere il seguente teorema di unicità.

Tutte le volte che un sistema di equazioni integrali di 1ª specie (2) ammette una soluzione, essa è unica; cioè, in altre parole, *il sistema dei valori* $u', v', w', u'', \ldots, u''', \ldots$ *che entrano nelle equazioni* (2) *è un sistema chiuso.*

Supponiamo, infatti, che per $\sigma = \varphi = \psi = 0$, le equazioni (2) ammettano una soluzione, finita e continua nei punti di $\sigma$ che chiameremo $\varphi_1, \psi_1, \chi_1$. Se costruiamo gli strati elastici corrispondenti, aventi cioè per densità le funzioni $\varphi_1, \psi_1$ e $\chi_1$, essi avranno valori nulli in superficie, e quindi saranno nulli tanto in $S$ quanto in $S'$. Segue che anche le corrispondenti pseudo-tensioni sono nulle, e perciò le formole di discontinuità delle pseudo-tensioni portano alle condizioni $\varphi_1 = \psi_1 = \chi_1 = 0$, che dimostrano l'unicità della soluzione del sistema (2) già trovata.

Pertanto il problema di determinare tre strati elastici i quali sul contorno $\sigma$ assumano i valori $\alpha(\alpha, \beta)$, $\alpha(\alpha, \beta)$ e $\alpha(\alpha, \beta)$ dipende dalla risoluzione di un sistema di equazioni integrali di 1ª specie, la quale, a sua volta, dipende dalla trasformazione di un sistema di pseudo-doppi strati elastici in strati elastici equivalenti, sia nel campo $S$ sia nel campo $S'$.

E riassumendo il risultato di questa prima Nota, possiamo affermare che: *la condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di un sistema di semplici strati elastici, posti su una superficie* $\sigma$, *uniformi con le funzioni finite e continue* $\alpha(\alpha, \beta)$, $\alpha(\alpha, \beta)$, $\alpha(\alpha, \beta)$ *date ad arbitrio, e che i pseudo-doppi strati elastici esistenti con le densità* $u, v, w$ *si possano trasformare in semplici strati elastici equivalenti, tanto nel campo finito* $S$ *quanto nel campo infinito* $S'$.

Meccanica. — *Sui moti stazionari nel caso della Kowalevsky.* Nota della sig^na. Olelia Silvestri, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Colla presente Nota [continuazione e non di altra apparsa sotto lo stesso titolo il 6 novembre u. s.] esaurirò l'indagine concernente la stabilità dei moti stazionari di un solido nel caso della Kowalevsky, esaminando il terzo tipo già designato con $h$). Si tratta delle $\infty^1$ soluzioni, specificatamente provenienti (secondo la regola di T. Levi-Civita) dall'integrale della Kowalewsky.

1. Converrà per questa discussione far uso delle equazioni di Eulero. Scegliendo opportunamente l'unità di tempo e dando alle lettere il significato solito, si ha complessivamente il sistema:

$$(E)\quad \begin{cases} (1) \qquad 2\dot{p} = qr \quad , \quad 2\dot{q} = -(rp + \gamma_3) \quad , \quad \dot{r} = \gamma_2 \, , \\ (2) \qquad \dot{\gamma}_1 = \gamma_2 r - \gamma_3 q \quad , \quad \dot{\gamma}_2 = \gamma_3 p - \gamma_1 r \quad , \quad \dot{\gamma}_3 = \gamma_1 q - \gamma_2 p \end{cases}$$

(sostituendo il punto sopra le lettere il simbolo operativo $\frac{d}{dt}$) che ammette, oltre all'identità geometrica $\gamma_1^2+\gamma_2^2+\gamma_3^2=1$, gli integrali

$$H = p^2+q^2+\tfrac{1}{2}r^2-\gamma_1 = h \qquad \text{(delle forze vive)} \tag{3}$$

$$\dot{2}(\gamma_1 p+\gamma_2 q)+\gamma_3 r = c \qquad \text{(delle aree)} \tag{4}$$

$$\{(p+iq)^2+\gamma_1-i\gamma_2\}\{(p-iq)^2+\gamma_1-i\gamma_2\} = \mu^4 \quad \text{(della Kowalevsky)}, \tag{5}$$

$h$, $c$, $\mu^4$ designando costanti delle quali l'ultima essenzialmente positiva.

2. La condizione di stazionarietà dei moti che provengono da quest'ultimo integrale [(5)], può porsi sotto la forma:

$$\delta H+\lambda_1\delta F+\lambda_2\delta(\gamma_1^2+\gamma_2^2+\gamma_3^2)=0 \tag{6}$$

($\lambda_1$ e $\lambda_2$ moltiplicatori arbitrarii),

F essendo l'integrale (5). Affinchè questa condizione sia soddisfatta occorre intanto che si annulli il coefficiente di $\delta r$, il che dà:

$$\dot{r}=0.$$

Dalla ispezione delle (K), e precisamente da $\dot{r}=\gamma_2$, risulta allora

$$\gamma_2=0,$$

dopo di che la $\dot{\gamma}_2=\gamma_3 p-\gamma_1 r$ mostra che deve annullarsi il prodotto $\gamma_3 p=0$. Posso prescindere dall'ipotesi $\gamma_3=0$. Essa implica infatti $\gamma_1=\pm 1$, $q=0$ e riporta a rotazioni uniformi attorno alla verticale, diretta nel corpo secondo l'asse baricentrico $Ox$. Già ho discriminato, nella Nota precedente, le condizioni di stabilità di queste rotazioni. Riterrò dunque $\gamma_3\neq 0$, e quindi $p=0$, assieme ad $r=0$, $\gamma_2=0$. Si tratta manifestamente di rotazioni del solido attorno all'asse delle $y$ ($p=r=0$) diretto orizzontalmente ($\gamma_2=0$). In tale movimento esso si comporta come un pendolo composto [1].

Indicando con $u$ una conveniente funzione ellittica del tempo, i valori di $\gamma_1$, $\gamma_3$, $q$ corrispondenti ad una di queste soluzioni $\Sigma(r=p=\gamma_2=0)$ sono rispettivamente

$$\cos u \quad , \quad \operatorname{sen} u \quad , \quad \dot{u}.$$

2. Ciò premesso, poniamo

$$\gamma_1'=\gamma_1-\cos u \quad , \quad \gamma_3'=\gamma_4-\operatorname{sen} u \quad , \quad q'=q-\dot{u}.$$

Per una soluzione generica [dell'originario sistema (K)] prossima alla $\Sigma$

[1] Cfr. Levi-Civita, *Sui moti stazionarii di un corpo rigido nel caso della Kowalevsky*, in questi Rendiconti, vol. X, anno 1901.

saranno da trattarsi come quantità di prim'ordine $p$ . $r$ , $\gamma_2$, nonchè $\gamma_1'$ . $\gamma_3'$ . $q$ . Riducendo in conformità le (K) abbiamo:

$$\text{(I)}\qquad \begin{cases} \dot{p} = \frac{1}{2}\dot{u}r, \\ \dot{r} = \gamma_2 . \\ \dot{\gamma}_2 = p \operatorname{sen} u - r\cos u ; \end{cases}$$

$$\text{(II)}\qquad \begin{cases} \dot{q}' = -\frac{1}{2}\gamma_3' \\ \dot{\gamma}_1' = -q' \operatorname{sen} u - \dot{u}\gamma_3' \\ \dot{\gamma}_3' = \quad q' \cos u + \dot{u}\gamma_1' . \end{cases}$$

Come si vede il sistema (I) contiene soltanto $p$ . $r$ , $\gamma_2$; il sistema (II) $q'$ , $\gamma_1'$ , $\gamma_3'$ .

4. Gli integrali delle (K) dànno luogo ad altrettanti integrali di (I). (II). Più precisamente, ove si imaginino sviluppati i primi membri delle (3), (4), (5) per $p$ , $r$ , $\gamma_2$ , $q' = q - \dot{u}$ , $\gamma_1' = \gamma_1 - \cos u$ , $\gamma_3' = \gamma_3 - \operatorname{sen} u$, la parte di ordine zero risulterà di per sè costante (in quanto corrisponde alla soluzione $\Sigma$). Il complesso dei termini successivi d'ordine minimo [sarà in generale il *primo*, meno che per H in cui, previe opportune riduzioni, i termini di prim'ordine scompariscono, attesa la stazionarietà] fornirà gli annunciati integrali.

Si troverà così, per quanto attiene alla $\Sigma$,

$$\text{(3')}\qquad \dot{u}^2 - \cos u = h$$

dall'integrale delle forze vive; $c = 0$ dall'integrale delle aree;

$$(-\dot{u}^2 + \cos u)^2 = \mu^4$$

dall'integrale della Kowalewsky. La quantità in parentesi è $h$ talchè si ha la relazione numerica

$$h^2 = \mu^4 .$$

Prima di passare ai termini d'ordine immediatamente superiore, sarà opportuno distinguere i due casi:

$b_1$) $\qquad h$ negativo $(= -\mu^2)$;

$b_2$) $\qquad h$ positivo $(= \quad \mu^2)$;

ed introdurre un parametro ausiliario $\varepsilon$ che consente di sostituire all'integrale (5) le due relazioni, complessivamente equivalenti,

$$\text{(5')}\qquad \gamma_1 = \mu^2 \cos\varepsilon - p^2 + q^2 ,$$

$$\text{(5'')}\qquad \gamma_2 = \mu^2 \operatorname{sen}\varepsilon - 2pq .$$

In virtù delle (5′) e (3′) il valore che compete ad $\varepsilon$ sopra la $\Sigma$ è: 0 per $h = -\mu^2$ ; $\pi$ per $h = \mu^2$.

Nel fare lo sviluppo potranno pertanto trattarsi come quantità di primo ordine $\varepsilon$ nel caso $b_1$); $\pi - \varepsilon$ nel caso $b_2$).

L'integrale delle forze vive, tenendo conto della (5′) può essere scritto:

$$2p^2 + \tfrac{1}{2} r^2 - \mu^2 \cos \varepsilon = \text{cost},$$

da cui, limitando lo sviluppo del coseno alla parte di secondo ordine,

(3″) $\qquad 2p^2 + \tfrac{1}{2} r^2 + \tfrac{1}{2} \mu^2 \varepsilon^2 = \text{cost} \qquad$ *nel caso* $b_1$)

(3‴) $\qquad 2p^2 + \tfrac{1}{2} r^2 - \tfrac{1}{2} \mu^2 (\pi - \varepsilon)^2 = \text{cost} \qquad$ *nel caso* $b_2$).

Si ha poi, dall'integrale delle aree,

(4′) $$2\{\cos u \;\; p + \dot{u}\gamma_2\} + \operatorname{sen} u \,.\, r = c,$$

e da quello della Kowalevsky

(5‴) $$\gamma_1' - 2\dot{u} q' = 0.$$

Si noti che ho qui attribuito il valore zero alla costante del secondo membro, perchè la stabilità della $\Sigma$, che è stazionaria, di fronte all'integrale (5) (della Kowalevsky) va indagata colla stessa relatività, cioè nell'àmbito delle soluzioni, per cui la costante $\mu^4$ dell'integrale (5) conserva il medesimo valore.

Ove si tratti alla stessa stregua l'identità geometrica $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$ se ne desume l'ulteriore integrale lineare

$$\cos u \,.\, \gamma_1' + \operatorname{sen} u \,.\, \gamma_3' = 0.$$

5. Mercè quest'ultimo e la (5″) il sistema (II) risulta immediatamente integrabile. Infatti alla seconda e terza equazione di tale sistema si possono imaginare sostituite le relazioni in termini finiti testè ricordate; o, più simmetricamente, ponendo $q' = k \operatorname{sen} u$,

(8) $$\gamma_1' = 2k\dot{u} \operatorname{sen} u \quad , \quad \gamma_3' = -2k\dot{u} \cos u.$$

Resta da determinare $k$, al che provvede la prima delle (II), $\dot{q}' = -\tfrac{1}{2}\gamma_3'$. Sostituendovi per $q'$ e $\gamma_3'$, $k \operatorname{sen} u$ e $-2k\dot{u}\cos u$, si trova $\dot{k} = 0$ ossia $k = \text{cost}$.

Dopo ciò è manifesto che $q', \gamma_1', \gamma_3'$ risultano funzioni periodiche di $t$, al pari di $\dot{u}$, $\cos u$, $\operatorname{sen} u$. Ne consegue che, *nei riguardi degli argomenti* $q, \gamma_1, \gamma_3$ *la* $\Sigma$ *si comporta sempre con stabilità.*

6. Il carattere discriminante (della complessiva stabilità della $\Sigma$) si riporta perciò esclusivamente agli altri tre argomenti $p, r, \gamma_2$. Di quest'ultimo si può, anzi, senz'altro affermare che si mantiene sempre prossimo a

zero, attesa l'identità $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$ ed il già riconosciuto comportamento di $\gamma_1 , \gamma_3$. Comunque il nostro còmpito è ora di discutere la stabilità della soluzione $p = r = \gamma_2 = 0$ del sistema (I).

*Nel caso* $b_1$), *la* (3′) *ci assicura senz'altro che si ha stabilità*: anche il parametro ausiliario $\varepsilon$ partecipa di tale carattere.

Nel case $b_2$), giova incominciare col trasformare il sistema (I), sostituendovi all'incognita $\gamma_2$

$$\eta = \pi - \varepsilon , \tag{9}$$

legata ad essa dalla (5″), e, al pari di essa, nulla sopra la $\Sigma$.

Siccome, derivando materialmente le (5′), (5″) con riferimento alle (K), si ha

$$\mu^2 \operatorname{sen} \varepsilon (\dot\varepsilon + r) = 0 ,$$

$$\mu^2 \cos \varepsilon (\dot\varepsilon + r) = 0 ,$$

segue $\dot\varepsilon + r = 0$ ossia, per la (9), $\dot\eta = r$. D'altra parte la (5″), limitandone il secondo membro alla parte di primo ordine, dà $\gamma_2$ sotto la forma $\mu^2\eta - 2\dot u p$. Il sistema (I) diventa così:

$$\text{(I′)} \qquad \begin{cases} 2\dot p = \dot u r \\ \dot r = \mu^2 \eta - 2 \dot u p \\ \dot\eta = r . \end{cases}$$

I due integrali (3‴) e (4′) [spettanti nel caso in esame al sistema (I)] divengono in conformità

$$2p^2 + \tfrac{1}{2} r^2 - \tfrac{1}{2} \mu^2 \eta^2 = \text{cost}, \tag{10}$$

e

$$-2(\mu^2 + \dot u^2) p + 2 \mu^2 \dot u \eta + \operatorname{sen} u \, . \, r = c : \tag{11}$$

il coefficiente di $p$ ha assunto l'espressione ora scritta in virtù della identità $\cos u = \dot u^2 + \mu^2$.

Dobbiamo riferirci alla soluzione $p = r = \eta = 0$. Riconosceremo che essa è instabile, anche limitando il confronto alla categoria $\infty^2$ di soluzioni per cui si annulla $c$.

7. Ritenendo infatti $p$ definita da:

$$2p = \frac{2\mu^2 \dot u \eta + \operatorname{sen} u \, . \, r}{\mu^2 + \dot u^2} , \tag{11}$$

il sistema lineare (I′) si riduce al tipo

$$\text{(I″)} \qquad \begin{cases} \dot r = a_{11} r + a_{12} \eta \\ \dot\eta = a_{21} r + a_{22} \eta , \end{cases}$$

i coefficienti

$$(12)\qquad a_{11} = -\frac{\dot{u}\,\operatorname{sen} u}{\mu^2 + \dot{u}^2}\ ,\ a_{12} = \mu^2 - \frac{2\,\mu^2\,\dot{u}^2}{\mu^2 + \dot{u}^2}\ ,\ a_{21} = 1\ ,\ a_{22} = 0$$

essendo funzioni periodiche del tempo $t$ (regolari per tutti i valori reali).

L'integrale quadratico (10) ridotto a mezzo della (11) assume l'aspetto

$$A\,r^2 + 2\,B\,r\,r_1 + C\,r_1^2 = \text{cost}$$

essendosi posto per brevità

$$A = \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}\,\frac{\operatorname{sen} u}{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2} = \tfrac{1}{2}\left\{1 + \frac{\operatorname{sen} u}{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2}\right\},$$

$$B = \frac{\mu^2\,\dot{u}\,\operatorname{sen} u}{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2}\ ,$$

$$C = -\tfrac{1}{2}\,\mu^2 + \frac{2\,\mu^4\,\dot{u}^2}{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2} = -\tfrac{1}{2}\,\mu^2\,\frac{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2}{(\mu^2 - \dot{u}^2)^2}\ .$$

Il relativo discriminante

$$D = AC - B^2$$

risulta, come apparisce dalle (13) essenzialmente negativo. Inoltre A non si annulla mai ed il rapporto

$$\frac{\sqrt{-D}}{A}\,a_{21}$$

conserva sempre il medesimo segno. In queste condizioni — ha dimostrato recentemente il prof. Levi-Civita (1) — la soluzione $r = \eta = 0$ di (I″) è certamente instabile.

Concludiamo pertanto che *le soluzioni stazionarie provenienti dall'integrale della Kowalevsky sono stabili nel caso* $b_1$) [*oscillazioni pendolari*], *instabili nel caso* $b_2$) [*rotazioni complete attorno all'asse* Oy *diretto orizzontalmente*]

Ciò è perfettamente conforme a quanto aveva asserito il Levi-Civita nella sua ricerca (2), argomentandolo dal fatto (insufficiente) che l'espressione ridotta dell'energia corrisponde ad una forma indefinita: se ne ha ora rigorosa conferma.

(1) *Sur les systèmes linéaires à deux inconnues admettant une intégrale quadratique*, tuttora in corso di stampa negli Annaes da Academia Polytechnica do Porto, vol. VIII.

(2) Loc cit., pag. 344

Matematica. — *Sulle equazioni integrali.* Nota di Joseph Pérès, presentata dal Socio V. Volterra.

Geologia. — *Il Gothlandiano in Sardegna.* Nota dell'ingegnere Michele Taricco, presentata dal Socio C. F. Parona.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *L'errore di ortogonalità nella scrittura di moti periodici.* Nota del dott. Giuseppe Gianfranceschi, presentata dal Socio P. Blaserna.

Ogni volta che si vuole studiare graficamente un moto oscillatorio qualsiasi, si suol ricorrere allo sviluppo del moto in una curva sinusoidale, combinando il moto oscillatorio del punto che si considera con un moto traslatorio in direzione normale a quella dell'oscillazione.

Se la curva che così si ottiene deve essere sottoposta ad analisi interessa di sapere se nella trascrizione siano stati introdotti errori che abbiano potuto modificare i risultati. La difficoltà pratica, che si riscontra in qualsiasi caso di scrittura di curve tali, è la perfetta ortogonalità della direzione del movimento traslatorio con quello dell'oscillazione.

Si può asserire che praticamente le due direzioni non saranno mai esattamente ad angolo retto. A seconda dei casi, si potrà apprezzare un errore più o meno grande. Importa di sapere quale influenza nella curva che si ottiene porterà l'errore che si è commesso, o più praticamente, l'errore probabile che si è apprezzato.

Considero il caso più semplice: quello di un moto perfettamente sinusoidale. Qualunque altro caso più complesso si può ridurre a questo sviluppando la curva periodica in una serie di Fourier e considerando separatamente ciascun termine come un moto sinusoidale semplice.

Poniamo il moto oscillatorio sull'asse della $y$ e il traslatorio su quello della $x$. Allora i due movimenti ci sono rappresentati dal sistema:

$$(1) \qquad \begin{cases} y = a \operatorname{sen} \dfrac{2\pi t}{T} \\ x = vt \,. \end{cases}$$

Se $y$ è ortogonale ad $x$ gli spostamenti dovuti al moto oscillatorio non daranno nessuna proiezione sopra $x$.

Allora, dal sistema (1), eliminando il tempo, si ricava l'equazione della sinusoide:

$$y = a \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{vT} . \tag{2}$$

Immaginiamo, invece, che il moto oscillatorio si compia sopra un asse $y'$ che formi con $y$ un piccolo angolo $\alpha$ (fig 1). Allora, mentre il punto che oscilla su $y'$ compie la sua escursione da P a P′ intorno alla posizione di equilibrio che supponiamo in O, la proiezione di questa elongazione non è più zero, ma è eguale a PP′cos (90-$\alpha$), ossia a $2a \operatorname{sen} \alpha$.

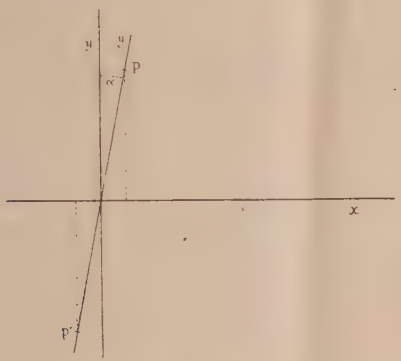



Fig. 1.

E quindi il cammino lungo $x$ viene diminuito mentre il punto va da P verso P′, ed accresciuto quando il punto stesso va da P′ verso P, di una grandezza $2a \operatorname{sen} \alpha$. Questo ritardo e questo accrescimento poi si compiono con legge sinusoidale con lo stesso periodo e con la stessa fase del moto oscillatorio lungo $y'$ e con una ampiezza massima $a \operatorname{sen} \alpha$.

Così il moto secondo $x$ è dato da:

$$x = vt + a \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \frac{2\pi t}{T} . \tag{3}$$

Per l'asse $y$ il moto non sarà altro se non la proiezione di quello che si compie su $y$, e quindi un moto oscillatorio dello stesso periodo e fase di quello ma d'ampiezza $a' = a \cos \alpha$.

Allora il sistema (1) si modifica, nel caso nostro, così:

$$\begin{cases} y = a' \operatorname{sen} \dfrac{2\pi t}{T} \\ x = vt + a \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \dfrac{2\pi t}{T} . \end{cases} \tag{4}$$

Per eliminare la $t$ tra queste equazioni, e per ottenere la equazione della curva risultante, possiamo operare così:

Introduciamo nella 2ª delle (4) il valore di $y$ ricavato dalla 1ª. Avremo, ricordando che $a = \frac{a'}{\cos . \alpha}$,

$$x = vt + y \operatorname{tg} \alpha ,$$

e quindi

$$t = \frac{x - y \operatorname{tg} \alpha}{v} .$$

Sostituendo questo valore nella prima, si avrà

$$y = a' \operatorname{sen} \frac{2\pi}{v\mathrm{T}} (x - y \operatorname{tg} \alpha) . \tag{5}$$

Questa è già l'equazione della curva. Ma possiamo porla sotto una forma più atta. Osserviamo che, poichè $\alpha$ è piccolissimo, possiamo a $\operatorname{tg} \alpha$ sostituire l'arco $\alpha$: solo dobbiamo ricordare, d'ora in poi, che $\alpha$ non potrà essere misurato in gradi, ma sibbene in archi. Allora avremo:

$$y = a' \operatorname{sen} \frac{2\pi}{v\mathrm{T}} (x - \alpha y)$$

e, sviluppando,

$$y = a' \left( \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}} \cos \frac{2\pi\alpha y}{v\mathrm{T}} - \cos \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}} \operatorname{sen} \frac{2\pi\alpha y}{v\mathrm{T}} \right) ;$$

e ponendo

$$\cos \frac{2\pi\alpha y}{v\mathrm{T}} = 1 \quad ; \quad \operatorname{sen} \frac{2\pi\alpha y}{v\mathrm{T}} = \alpha y ,$$

si otterrà

$$y = a' \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}} - \alpha y \cos \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}} ,$$

da cui, infine,

$$y = a' \frac{\operatorname{sen} \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}}}{1 + \alpha \cos \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}}} .$$

Per lo studio della curva ci importa ora di sviluppar questa funzione in serie di Fourier.

Scriviamo perciò semplicemente

$$y = \frac{\operatorname{sen} \xi}{1 + \alpha \cos \xi} .$$

I coefficienti della serie di Fourier sono, in generale, della forma

$$a_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \varphi(\xi)\,\operatorname{sen} m\xi\, d\xi$$

$$b_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \varphi(\xi)\,\cos m\xi\, d\xi .$$

Nel caso nostro saranno dunque:

$$a_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\operatorname{sen}\xi}{1+\alpha\cos\xi}\operatorname{sen} m\xi\, d\xi$$

$$b_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\operatorname{sen}\xi}{1+\alpha\cos\xi}\cos m\xi\, d\xi .$$

Si tratta di eseguire queste integrazioni.

Cominciano da $a_m$. Poniamo

$$J = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\operatorname{sen}\xi}{1+\alpha\cos\xi}\operatorname{sen} m\xi\, d\xi .$$

Tenendo conto della piccolezza di $\alpha$, avremo

$$J = \int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen}\xi(1-\alpha\cos\xi)\operatorname{sen} m\xi\, d\xi ,$$

e, separando

$$J = \int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen}\xi\operatorname{sen} m\xi\, d\xi - \alpha\int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen}\xi\cos\xi\operatorname{sen} m\xi\, d\xi$$

e poichè

$$\operatorname{sen}\xi\cos\xi = \frac{1}{2}\operatorname{sen} 2\xi,$$

sarà

$$J = \int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen}\xi\operatorname{sen} m\xi\, d\xi - \frac{\alpha}{2}\int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen} 2\xi\operatorname{sen} m\xi\, d\xi .$$

Poniamo $J_1 = \int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen}\xi\operatorname{sen} m\xi\, d\xi$ e $J_2 = \int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen} 2\xi\, m\xi\, d\xi$; questi due integrali sono della forma

$$\int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen} n\xi\operatorname{sen} m\xi\, d\xi$$

e, quindi, ben noti.

Si sa che in questi integrali si ha sempre per risultato zero, ogni volta che $n \neq m$, e si ha invece $\pi$ quando $n = m$.

Nel caso nostro, per $m = 1$ si annullerà l'integrale $J_2$, e il primo integrale $J_1$ sarà $= \pi$; per $m = 2$, $J_1$ sarà nullo ed $J_2 = \pi$; per $m > 2$, saranno sempre nulli tanto $J_1$ quanto $J_2$.

Allora, per i coefficienti $a_m$, avremo

$$a_1 = 1$$

$$a_2 = -\frac{\alpha}{2}$$

$$a_3 = a_4 = \cdots = a_m = \cdots = 0 .$$

Se ripetiamo considerazioni analoghe per i coefficienti $b$, gli integrali $J_1$ ed $J_2$ che vi compariscono sono della forma

$$\int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen} n\xi \cos m\xi \, d\xi ,$$

e quindi sono tutti nulli; dunque

$$b_1 = b_2 = \cdots = b_m = \cdots = 0 .$$

Allora lo sviluppo in una serie di Fourier della forma

$$y = a_0 + a_1 \operatorname{sen} \xi + a_2 \operatorname{sen} 2\xi + \cdots + b_1 \cos \xi + b_2 \cos 2\xi + \cdots$$

nel caso nostro si riduce a

$$y = a_0 + \operatorname{sen} \xi - \frac{\alpha}{2} \operatorname{sen} 2\xi . \tag{7}$$

Sappiamo, poi, che $a_0$ si può render nullo scegliendo opportunamente l'asse delle $\xi$ e precisamente nel modo in cui lo abbiamo supposto per $x$ nel nostro problema.

Se dunque torniamo a dare a $\xi$ la forma che aveva e torniamo a porre il coefficiente $a'$, avremo

$$y = a' \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}} - \frac{\alpha}{2} a' \operatorname{sen} 2 \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}} . \tag{8}$$

Questa formula ci dice che l'errore di ortogonalità, che si è supposto esistere, ha fatto sì che, invece di avere una sinusoide data da

$$y = a \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}}$$

si ha una curva periodica data dalla (8), in cui l'ampiezza massima $a$ si

è ridotta ad $a' = a \cos \alpha$, e alla oscillazione fondamentale si è aggiunto il 2° armonico con un'ampiezza ridotta ad $a' \frac{\alpha}{2}$.

I punti nodali di ordine pari di questo armonico coincideranno sempre coi punti nodali della curva fondamentale.

Di più, nel tratto fra 0 e $\frac{\lambda}{4}$, essendo $\lambda$ la lunghezza d'onda della curva fondamentale, gli spostamenti dovuti alle due curve sono di segno opposto. L'andamento è dunque quello rappresentato nella figura 2. Se l'angolo delle due direzioni $y'$ ed $x$, invece di essere dato da $90 - \alpha$, fosse $90 + \alpha$, il secondo armonico sarebbe in concordanza di fase col fondamentale.

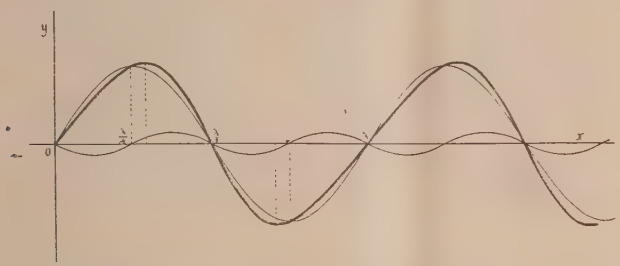



Fig. 2

Nella curva risultante i punti di massimo e di minimo non corrispondono più ai valori $x = \frac{\lambda}{4}, \frac{3\lambda}{4}$ ecc. ma sono ravvicinati da una parte e dall'altra ai valori $x = \frac{\lambda}{2} = \frac{3\lambda}{2}$ ecc. nel caso di $\alpha$ negativo.

La curva ha dunque l'aspetto di una sinusoide adagiata nel senso istesso della inclinazione dell'asse $y'$.

Quando dunque si tratta di un semplice moto sinusoidale, sarà facile riscontrare sulla curva ottenuta l'esattezza della ortogonalità dei movimenti. Basterà misurare nella direzione della $x$ la distanza fra un massimo e il minimo successivo.

Questa distanza nella sinusoide perfetta è data da $\frac{\lambda}{2}$, nel caso presente invece è $\frac{\lambda}{2} \pm 2a \operatorname{sen} \alpha$.

Per formarsi un'idea dell'entità dell'errore supponiamo $\alpha = 1°$. Allora l'ampiezza del secondo armonico che si introduce sarà $\frac{\alpha}{2} a'$, e, prendendo,

invece di $a'$ il valore di $a$ che ne differisce di pochissimo, e calcolando $\alpha$ sul cerchio di raggio $a$ quell'ampiezza diventa $\frac{2.3.14}{2.360}a$, ossia $0{,}0087a$.

Per l'errore di 1° si ha dunque un secondo armonico che è circa un centesimo dell'ampiezza principale.

Ora, un errore di 1° è ancora troppo visibile, e generalmente il valore di $\alpha$ non supera il $^1/_2$ grado, anche se soltanto ad occhio se ne apprezza l'ortogonalità; quindi possiamo dire che l'ampiezza dell'armonico che si introduce non supera il mezzo centesimo dell'ampiezza principale.

Tutto questo che si è detto si può estendere facilmente al caso in cui non si parta da un moto oscillatorio semplice, ma bensì da un moto periodico qualsiasi.

Infatti, quel moto potrà sempre svilupparsi in una serie di Fourier.

Ognuno dei termini di questa serie rappresenta un moto sinusoidale semplice, e quindi per ognuno può ripetersi il procedimento fatto, ed ognuno introdurrà un nuovo armonico che sarà la propria ottava.

E se nel moto esistessero tutti gli armonici, l'introduzione degli armonici dovuti all'errore di ortogonalità si esplicherebbe soltanto in una modificazione delle ampiezze in tutti gli armonici pari.

Chimica. — *L'impiego del Cupferron nell'analisi quantitativa* (1). Nota di I. Bellucci e L. Grassi, presentata dal Socio E. Paternò.

Due o tre anni fà, Baudisch (2) ha introdotto nell'analisi quantitativa minerale l'uso della nitroso-fenil-idrossilammina $C_6H_5 . (NO) . N . OH$, i cui sali di rame e ferrico,

$$\left[\begin{matrix}NO\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!N.O\right]^2Cu \qquad \left[\begin{matrix}NO\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!N.O\right]^3Fe.$$

sono completamente insolubili in ambiente acido e si prestano perciò, dopo calcinazione, ad una rapida ed esatta determinazione ponderale di questi due metalli in presenza di un gran numero di altri che in tali condizioni non generano precipitati con la base suddetta.

In luogo della nitrosofenilidrossilammina libera, Baudisch, per ragioni di stabilità ha però consigliato l'impiego del relativo sale di ammonio $C_6H_5 . (NO) . N . ONH^4$, al quale ha assegnato il nome di «cupferron» fornendo indicazioni precise per una rapida preparazione di tale reattivo (3)

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) Chemik. Zeitung, *33*, 1298 (1909).

(3) Chemik. Zeitung, *35*, 913 (1911).

che, del resto, viene oggi posto in commercio dalle principali case di prodotti chimici.

Dopo la prime e limitate esperienze quantitative compiute dallo stesso Baudisch (loc. cit.), sono sorti ben presto altri chimici (1) ad occuparsi di tale singolare reattivo, sperimentandone l'efficacia in svariate separazioni del rame e del ferro.

Così è rimasto assodato che in ambiente acido (per HCl, $H^2SO^4$, acido acetico) non sono soltanto il rame ed il ferro-ferrico che vengono precipitati dal cupferron, ma sibbene, per quello che finora si conosce, anche l'argento, il piombo (Baudisch), il mercurio e stagno (Biltz e Hödtke), il bismuto (Fresenius), il titanio e lo zirconio (Schröder). Le separazioni del rame, per mezzo di tale reattivo, vengono perciò molto limitate, specialmente nel campo più interessante dei metalli del gruppo solfidrico: e per quanto siano stati ottenuti ottimi risultati nelle separazioni del rame dal cadmio e dallo zinco (Hanus e Soukup), l'impiego del cupferron non offre in realtà nemmeno in questi ultimi casi uno speciale interesse sovra gli antichi e ben noti metodi di separazione.

Il valore principale del cupferron risiede nelle rapide ed esatte separazioni del ferro dall'alluminio, cromo, manganese, nichel, cobalto, zinco, terre alcaline, nonchè dall'acido fosforico, ottenendosi in tutti questi casi, come hanno largamente provato Biltz e Fresenius, i migliori risultati analitici. È superfluo il soffermarsi a porre in rilievo la grande semplificazione ed il forte risparmio di tempo che si realizzano nel dosaggio del ferro, mercè una semplice precipitazione col cupferron, in tutte le separazioni ora citate, in confronto dei metodi antichi.

Basti solo ricordare la comunissima separazione del ferro dall'alluminio, per la quale Biltz e Hödtke hanno ottenuto col cupferron risultati ottimi in una miscela fatta nelle proporzioni di un atomo di ferro per cinquanta atomi di alluminio: basta rammentare il dosaggio del ferro in presenza del cromo, ovvero di piccole quantità di nichel e cobalto, od anche in presenza di acido fosforico, ecc., per convincersi della grande utilità del nuovo reattivo.

È stato inoltre provato che il sale di ferro della nitroso-fenil-idrossilammina è pochissimo inclinato ad assorbire sali alcalini: basta perciò una sola precipitazione di esso, e non sono necessarie tutte quelle cautele che devono aversi invece nella precipitazione del ferro con l'ammoniaca (2).

(1) Biltz e Hödtke, Zeitschr. f. anorgan., *66*, 426 (1910); Hanus e Soukup, ibid., *68*, 52 (1910); Fresenius, Zeitschr. f. analitische, *50*, 35 (1911); Nissenson, Chemik. Zeitung *34*, 359 (1910); Schröder, Zeit. f. anorgan., *72*, 89 (1911).

(2) Vedi in proposito anche le recentissime osservazioni di Allen e Johnston, Zetschr. f. anorgan. *69*, 116.

Per quanto già molto si sappia intorno all'uso del cupferron, e questo abbia già riservato a sè un largo ed utilissimo campo di azione nelle rapide ed esatte separazioni del ferro sovra indicate, pur tuttavia le conoscenze che oggidì si hanno intorno a tale reattivo non possono, nei riguardi del suo impiego analitico, considerarsi ancora complete.

Schröder (loc. cit.), in una Nota pubblicata nel 1911 « intorno alla preparazione del prussiato giallo allo stato di grande purezza », ha impiegato il cupferron per dosare il ferro nel prussiato stesso, previamente disgregato con ac. solforico concentrato (ottenendo differenze del 0.02-0.01 % col ferro calcolato), ed ha incidentalmente ricordato che anche il titanio e lo zirconio sono, per mezzo del cupferron, precipitati dalle loro soluzioni acide. A quanto noi conosciamo, lo Schröder non è però più ritornato sovra questa sua ultima osservazione, e null'altro si conosce in proposito all'infuori di questo suo fugace accenno.

Dovendo noi determinare la composizione di alcune leghe di titanio ed alluminio (ottenute riducendo il fluotitanato $TiFl^6K^2$ con eccesso di alluminio), abbiamo voluto sperimentare se la precipitazione del titanio col cupferron si prestasse a separare questo metallo dall'alluminio, evitando così i lunghi e laboriosi metodi che trovansi indicati per la separazione di questi due metalli, tanto più laboriosi, quando, come nel nostro caso, si è in presenza di forti quantità di titanio.

Prima di ogni altro ci è stato naturalmente necessario di stabilire il comportamento del cupferron di fronte ai sali di titanio allo stato isolato. Come riferiamo qui sotto brevemente, noi abbiamo trovato che il cupferron si presta molto bene a dare rapidi ed esatti dosaggi ponderali di titanio, rappresentando con ciò il primo reattivo capace di precipitare immediatamente e quantitativamente il titanio in soluzione acida.

Una soluzione acquosa di cupferron, aggiunta, a temperatura ordinaria, ad una soluzione acida di cloruro o di solfato di titanio, genera subito un precipitato fioccoso, di un bel giallo canario. Se il reattivo si aggiunge in quantità sufficiente, il filtrato si dimostra esente di ogni traccia di titanio (reazione completamente negativa all'acqua ossigenata; per evaporazione e calcinazione non resta alcun residuo). Il precipitato giallo, in capo a due o tre minuti, agitando, si raggruma benissimo e dà un filtrato limpidissimo attraverso un filtro a ceneri note. Una certa quantità di esso, lavato con acqua a temperatura ordinaria, fino a scomparsa di reazione acida, venne spremuto alla pompa e sciolto a caldo in alcool etilico. La soluzione alcoolica concentrata, di colore giallo leggermente verdastro, abbandonò, con lungo riposo a temperatura ordinaria, una fine polvere cristallina, giallo-cetrina, che venne seccata all'aria e poi nel vuoto.

All'analisi dette risultati concordanti con quelli del sale normale di titanio della nitrosofenilidrossilammina $[C_6H_5 . (NO) . N . O]^4 Ti$

| | Trovato | | | Calcolato |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | per $[C_6H_5(NO) . N . O]^4 Ti$ |
| Ti | 7,94 | — | — | 8.07 |
| N | — | 18,65 | 18,72 | 18.84 |

Questo bellissimo sale di titanio brucia senza difficoltà, lasciando dopo calcinazione un residuo di $TiO^2$. È inoltre resistente di fronte all'azione dell'acqua, tanto che, riscaldato per breve tempo all'ebollizione in seno a questa, si mantiene inalterato, dimostrando la enorme stabilità che possono tatora assumere, come nel caso attuale, alcuni sali complessi interni.

Vennero fatte determinazioni quantitative adoperando una soluzione di cloruro o di solfato di titanio a titolo noto in $TiO^2$.

Una una soluzione di cupferron al 6 %, a temperatura ordinaria si aggiunge alla soluzione titanica fino a che si vede formare un precipitato bianco, ben distinguibile dal giallo ed indizio che, essendo precipitato tutto il titanio, comincia a liberarsi dal cupferron la nitrosofenilidrossilammina. La soluzione titanica deve essere notevolmente ma non eccessivamente acida per acido cloridrico o solforico.

Dopo pochi minuti, si raccoglie il precipitato giallo su buon filtro a ceneri note, adagiato su conetto di platino, aiutando verso la fine con leggera aspirazione alla pompa. Il precipitato si stacca molto bene dalle pareti del becker, ed il filtrato passa limpido: un lieve colore azzurrognolo di esso non denota altro che una leggera decomposizione del reattivo in eccesso, rivelabile anche dall'odore di nitrosobenzolo.

Il precipitato si lava ripetutamente con acqua fredda; il filtro, bene spremuto, si toglie dall'imbuto e si pone in stufa ad acqua entro uno spazioso crogiuolo di porcellana a peso noto. Si lascia in stufa almeno per un paio d'ore, e poi si procede con cautela alla combustione del filtro e del precipitato, tenendo in principio coperto il crogiuolo fino a carbonizzazione della sostanza organica.

Si procede poi all'arroventamento del biossido di titanio fino a costanza di peso. Il lieve eccesso di nitrosofenilidrossilammina non procura alcun disturbo durante la combustione del filtro e del precipitato; non è perciò necessario di lavare il precipitato con ammoniaca per asportare il detto eccesso (come è consigliato nel caso del dosaggio del ferro), anche perchè l'ammoniaca esercita azione decomponente sul precipitato. Nei saggi da noi eseguiti vennero ottenuti i seguenti risultati:

Titanio.

| | Dato | Trovato | Differenze |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,0079 | 0,0077 | — 0.2 mgr. |
| 2 | 0,0198 | 0,0202 | + 0,4 » |
| 3 | 0,0396 | 0,0401 | + 0,5 » |
| 4 | 0,1284 | 0,1279 | — 0,5 » |

Come vedesi i risultati sono molto buoni. Abbiamo già compiuto dosaggi di titanio in presenza di quantità variabili di alluminio, ottenendo ottimi risultati, e ci ripromettiamo di tornare presto a comunicare dettagliatamente intorno a questa separazione che si compie con rapidità incomparabilmente maggiore di quella che si raggiunge usando i metodi finora conosciuti.

Chimica. — *Bupleurol. L'alcool dell'essenza di bupleurum fruticosum.* Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Corrispondente L. Balbiano.

Scopo della presente ricerca fu di estrarre ed identificare l'alcool e gli altri componenti che accompagnano il $\beta$-fellandrene, costituente principale dell'essenza di *Bupleurum fruticosum*. L'estrazione dell'alcool fu dapprima eseguita su l'essenza dei fiori, perchè più ricchi in detto componente; poi sull'essenza di tutta la pianta.

*Essenza dei fiori.* — L'essenza ottenuta per distillazione in corrente di vapore presentava le costanti:

Ps (13°) = 0,8593; $\alpha$ d (16°) = + 32,09; Nd (16°) = 1,4806.

Is 8,81; I. ac. 22,90; acidità 2,96; alcool libero 2,45; etere 3,10; alcool totale 6,44 %.

Distillata frazionatamente nel vuoto, diede una frazione finale (Ps = 0,9376; $\alpha$ d = + 1,77; Nd = 1,4840), dalla quale, saponificando e distillando in corrente di vapore, si ebbe un residuo (polimero del $\beta$-fellandrene) e le frazioni:

| | Ps | Nd | $\alpha$.d |
|---|---|---|---|
| I | ? | 1,4780 | ? |
| II | 0,8983 | 1,4789 | + 9,774 |
| III | 0,9155 | 1,4789 | + 8,362 |
| IV | 0,0994 | 1,4796 | + 5,160 |

Per la composizione, le due ultime si avvicinano agli alcooli $C_{10}H_{20}O$, ma non fu possibile nei primi tentativi isolarne composti definiti. Perciò, esaurito il materiale proveniente dai fiori, si ricorse alla

*Essenza della pianta integrale.* — Distillammo frazionatamente nel vuoto kg. 5 di essenza proveniente dalla pianta integrale, foglie, fiori e rami.

Il residuo, cmc. 430, saponificato e distillato frazionatamente in corrente di vapore, diede un residuo semisolido e le seguenti frazioni:

| | cmc | $\alpha$.d | Nd |
|---|---|---|---|
| I | 40 | + 12,50 | 1,4782 |
| II | 50 | + 12.00 | 1,4810 |
| III | 45 | + 7 ? | 1,4802 |
| IV | 35 | + 8,60 | 1,4791 |
| V | 35 | + 8.30 | 1,4791 |
| VI | 25 | + 4.80 | 1,4770 |

Le proprietà fisiche, variando irregolarmente, indicano la presenza di parecchi componenti.

I primi tentativi per isolarne composti definiti si fecero coll'*isocianato di fenile*; ma da nessuna frazione si ottenne prodotto cristallino, oltre l'urea.

Coll'*anidride ftalica* non si potè ottenere lo ftalato acido dell'alcool operando sull'alcoolato sodico in soluzione eterea. Migliori risultati diedero i seguenti metodi:

I. Gr 5 della terza frazione si riscaldarono per mezza ora all'ebollizione, con grammi 4 di anidride ftalica. Dopo raffreddata, la massa si sbattè con soluzione diluita di carbonato sodico; si estrasse con etere la soluzione alcalina, che trattata con idrato sodico concentrato a caldo, diede un olio rossastro galleggiante sul liquido.

L'olio, raccolto e saponificato, dopo trattamento in corrente di vapore d'acqua, aveva un gradevole, ma tenue, odore di rose.

L'etere invece estraeva un olio di odore pungente: Ps = 0,8944; $\alpha$.d = + 13°,00; Nd = 1,4802.

Ripetendo l'operazione su cc. 20 in bagno di lega a 170° gradi, si ha, dal composto ftalico, l'alcool, coi caratteri seguenti: Nd = 1,4443; $\alpha$.d = + 1°,29.

La parte che si estrae con etere dà invece: Nd = 1,4883; $\alpha$ d = + 4°,40.

È notevole la diminuzione dell'attività ottica di questa frazione, attività dovuta, è evidente, all'alta temperatura cui l'essenza fu sottoposta; d'altra parte le analisi dell'alcool non furono tali da permetterci di ricavarne una formola.

II. Un più blando metodo di estrazione (separazione degli alcooli tanacetilici) (1) ci dette migliori risultati.

(1) Paolini, Gazzetta Chimica Ital., 1912, pag. 41.

Agimmo comparativamente sopra le frazioni estreme, I e VI.

Gr. 10 della prima frazione, sciolti in gr. 50 di etere di petrolio leggero, si fecero reagire con gr. 2 di sodio in fili, a freddo, per 24 ore.

La reazione poi completammo con leggero riscaldamento della massa per 12 ore.

Dopo altre 12 ore, il tutto si versò in 250 cmc. di etere di petrolio con sospesi gr. 9,5 di anidride ftalica polverizzata e distillata di recente. La massa si riscalda e diventa gelatinosa. Dopo 50 ore si sbatte con 350 cmc. di acqua alcalina per KOH, che porta in soluzione l'etere acido ftalico; e la soluzione alcalina viene liberata dalla parte che non ha reagito, estraendola ripetutamente con etere di petrolio.

La soluzione alcalina acidificata dà una massa oleosa rossastra, meno densa dell'acqua, costituita dall'etere ftalico, il quale non cristallizza neppure dopo lunghissimo tempo. Saponificata, dà un olio, che distillato in corrente di vapore, si presenta quasi incolore, di gradevole odore di rose: Ps = 0,8585; Nd = 1,4499.

È inattivo alla luce polarizzata!

L'analisi diede:

Sost.: gr. 0,3048; $CO_2$ gr. 0,8529; $H_2O$ gr. 0,3523.

Trovato C % 76,31; H % 12,84.

Questa composizione parla per la formola $C^{10}H^{20}O$ (C % 76,9; H % 12,8), in base alla quale si ha Mr = 48,81.

La stessa operazione si ripetè su la VI frazione, e si ebbe analogo risultato: solo, essa diede la resa del 40 %, assai maggiore della prima, indicando che l'alcool dall'odore di rose, inattivo, si accumula nelle frazioni ad ebullizione più elevata.

Distillando l'etere di petrolio, col quale si era estratta la soluzione alcalina dello ftalato, si ottenne un olio, che, frazionato, diede:

| | P. eb. (H = 764) | Nd (14) | Deviaz. |
|---|---|---|---|
| I | 203° | 1,4768 | + 18°,56 |
| II | 225° | 1,4832 | + 15°,56 |

III. Per evitare l'azione del sodio sul composto che accompagna l'alcool (interessante ad isolare per conoscere i rapporti reciproci), fatto che rende questi dati poco attendibili e per abbreviare il tempo di estrazione dell'alcool, seguimmo un altro metodo ancora più blando, che ci diede i migliori risultati:

Gr. 30 di un miscuglio di V e VI frazione, si scaldarono a b. m., per 12 ore, con gr. 28 di anidride ftalica.

La massa, semisolidificata, si versò poi in cmc. 350 di acqua, alcalina per KOH per sciogliere l'etere acido.

La soluzione alcalina si estrasse ripetutamente con etere; si eliminò con leggero riscaldamento l'etere sciolto; indi si alcalinizzò con NaOH per diminuire la solubilità dell'etere ftalico sciolto, e la massa si scaldò leggermente a b. m. fino a che lo strato oleoso rossastro più non aumentava di spessore.

In gran parte lo strato si compone del sale sodico dell'etere ftalico e dell'alcool libero; separato e saponificato, diede a sua volta l'alcool, che, distillato in corrente di vapore, presentava i caratteri:

Odore leggero di rose; Ps (17) = 0,8697; $\alpha . d = +2°,25$; Nd = 1,4589.

L'attività ottica e l'indice di R$^e$. alquanto elevato ci determinarono a ripetere sull'alcool il trattamento coll'anidride ftalica, dopo il quale l'alcool si ebbe più puro. I caratteri di questo alcool, che, per l'origine, noi chiameremo *Bupleurol* sono:

Odore gradevole e tenue di rose; Ps = 0,8490 (17°); $\alpha . d = 0,00$; Nd = 1,4508;

Dai quali si deduce M. r. = ($C^{10}H^{20}O$) = 49,48; calcolato = 49,27.

Il punto di ebullizione, a 762 mm., è 209°-210°.

---

L'etere usato per estrarre la soluzione alcalina dà a sua volta un olio (Ps = 0,9393; Nd = 1,4894; $\alpha . d = +17°,35$).

Purificato, ripetendovi il trattamento con anidride ftalica dà infine: Ps = 0,9264; Nd = 1,4909; $\alpha . d = +14°,93$.

Analisi: Sost. gr. 0.3154; $CO^2$ gr. 0,9585: $H^2O$ gr. 0,3154.

Da cui: Trovato C % 78,52; H % 10,52. Calcolato per $C^{10}H^{16}O$: C % 79,00; H % 10,40.

Si tratta evidentemente di un $C^{10}H^{16}O$. Esso è il *portatore dell'odore* caratteristico acre e pungente che si sente nell'odore dell'essenza del B. fr. mischiato al suo gradevole profumo.

Colora vivamente il reattivo di Schiff, e riduce il nitrato di argento ammoniacale.

Ha in complesso i caratteri di un composto carbonilico; ma nei molti tentativi fatti con idrossilammina e semicarbazide ecc., non si potè ottenere finora un composto cristallizzato. Di questo componente dell'essenza, importantissimo per le sue relazioni coll'alcool, si continuerà lo studio.

### Comportamento chimico del « bupleurol ».

*Numero di bromo.* — Il Bupleurol somma facilmente bromo. Da una esperienza eseguita sulla sua soluzione cloroformica, si ha la conferma di ciò che apparve per le sue proprietà fisiche: della presenza, cioè, di un solo

doppio legame. Il Bupleurol è quindi un alcool olefinico, come erasi previsto. Il composto bibromurato è oleoso.

*Sale argentico dell'etere acido.*— Si ottenne dall'etere ftalico sciolto nella quantità calcolata di ammoniaca, trattando con nitrato di Ag. È un precipitato voluminoso, fioccoso. Si purifica sciogliendo in benzolo e precipitandolo da questo con alcool metilico. Ricristallizzato due volte, fonde, decomponendosi, a 135°. La sua composizione corrisponde a $C^{18}H^{23}O^4Ag$.

*Isocianato.* — L'alcool reagisce energicamente coll'isocianato di fenile. Eseguendo l'operazione con grammi 2 di alcool ed 1.5 di isocianato, si ha una reazione assai energica, e dalla massa si separano cristalli di urea.

Come prodotto della reazione si ha un olio denso, di odore assai dissimile da quello dell'olio originale, e del quale Nd = 1.5108. Esso non cristallizza da alcuno dei solventi, neppure dopo lunghissimo tempo.

Ripetendo invece l'operazione su grammi 0.5 di alcool con la quantità calcolata di isocianato si ha pure una azione energica, con sviluppo di calore. Il prodotto della reazione, lavato con poco etere per liberarlo dall'eccesso di reattivo, indi sciolto in alcool e riprecipitato con acqua, si estrae da questo con etere di petrolio, dal quale cristallizza in aghetti lucenti fusibili a 45°: è *l'uretano del bupleurol.*

*Ossidazione dell'alcool.* — L'ossidazione venne eseguita nelle identiche condizioni nelle quali Tiemann e Schmidt (Ber. XXX, 54) ossidano il citronellol.

Gr. 5 dell'alcool si versano a poco a poco nella calcolata quantità di miscuglio Beckmann (gr. 6 di bicromato di K; cmc. 5 di $H_2SO_4$ concentrato e cmc. 30 di acqua). La massa si scalda vivamente e si colora in verde cupo, poi si separa una parte solida, nera, costituita da un composto cromico. A reazione finita, si scalda ancora un poco la massa, per decomporre il composto solido: indi si lascia raffreddare e si estrae, dopo un'ora, con etere.

L'etere si separa colorato in verde, mentre la soda si colora in bruno. Per distillazione lenta dell'etere, si ha un residuo oleoso che si sottopone a distillazione in corrente di vapore. Si ottengono così due frazioni: una, *A*, volatile, di gradevolissimo odore citrigno, cmc. 3; l'altra, *B*, non volatile in tali condizioni. La fraz. *A* a sua volta viene sbattuta con una soluzione al 30 % di bisolfito sodico, da cui l'anidride solforosa libera fu espulsa con una corrente di aria (Ber. XXXI, 3295).

Dopo alcune ore, si separa una piccola quantità di composto bisolfitico in cristallini, che raccolti alla pompa e lavati con alcool ed etere, dànno, per trattamento con cloridrato di semicarbazide e carbonato sodico, un semicarbazone cristallino, fusibile a 135°. Poichè le acque madri colorano rapidamente ed intensamente il reattivo di Schiff, questo prodotto di ossidazione è una aldeide.

Le acque madri del bisolfito si estraggono con etere. Dopo l'estrazione, trattate alla loro volta con carbonato sodico e cloridrato di semicarbazide, dànno invece un semicarbazone cristallino fusibile a 97°, anch'esso corrispondente ad un composto aldedico.

L'etere col quale si estrassero le acque bisolfitiche, dà, per distillazione lenta, un olio giallognolo, di odore gradevole, il quale *non* colora il reattivo di Schiff; cmc. 2,5. Di esso Nd a 25° = 1,4419; P. eb. 217°, ed evidentemente è un chetone, perchè, trattato colla semicarbazide, dà un semicarbazone cristallino che fonde a 189°-190° e si presenta in sottilissime lamine argentee.

La frazione non volatile, residuo della distillazione in corrente di vapore, del prodotto integrale della ossidazione, è un olio rosso che bolle a 207°; Nd = 1,4521. Evidentemente è l'etere dell'alcool originario coll'acido, che si forma per ossidazione spinta di questo; analogamente a quanto avviene per il Citronellol, il quale dà appunto il Citronellato di Citronellile. L'etere ha un gradevole odore citrigno.

Infine la soluzione alcalina colla quale si è scolorato l'etere che estrasse il prodotto dell'ossidazione dal miscuglio ossidante, acidificata e distillata in corrente di vapore, dà un olio giallo, di odore simile a quello degli acidi grassi superiori, a reazione fortemente acida (Nd = 1,4370). Questo è l'acido corrispondente all'alcool originario, come il Citronellico corrisponde al Citronellol.

Come vedesi, in questo modo abbiamo ottenuto tutta la serie dei composti corrispondenti a quelli che derivano dal Citronellol e che ci permette di trarre le seguenti conseguenze circa la natura dell'alcool:

I. Per le sue proprietà fisiche (basso Ps e Nd), è un alcool olefinico.

II. Per la sua inattività ottica, inattività che si riscontra anche nella parte volatile del prodotto di ossidazione, in esso probabilmente non esistono atomi di carbonio asimmetrico.

III. Per la sua attitudine a reagire, anche allo stato libero, coll'anidride ftalica: per la sua ossidabilità a composti aldeidici: per il suo punto di ebullizione elevato in confronto dell'*Androl*, suo isomero terziario: per il suo odore di rose, comune a tutti gli alcooli olefinici primarii, è da ritenersi alcool primario.

IV. Il numero di bromo indica la presenza di un solo doppio legame.

V. Il Bupleurol è diverso dagli alcooli isomeri olefinici sinora conosciuti.

Invero, se qualche proprietà chimica e fisica di questo alcool farebbe pensare al Citronellol racemico — dal quale non varrebbe a distinguerlo la differenza nel punto di fusione dell'etere ftalico argentico, riferendosi l'uno al composto attivo, l'altro all'inattivo e se a rafforzare il dubbio sta il fatto che per ossidazione del Bupleurol si ha un'aldeide il di cui semicarbazone fonde a 97° (molto vicino cioè a quello del Citronellol racemico), ed un'altra

che dà un semicarbazone fusibile vicino a quello dal citral integrale, che (per quanto non siasi ottenuto) pure può pensarsi derivare dal Citronellol; si hanno importantissimi fatti che parlano contro questa ipotesi:

1°) la grandissima differenza nel potere odorante, tanto che, mentre qualche goccia di Citronellol più o meno attivo è sufficiente a profumare di odore di rose una stanza, l'odore di Bupleurol è invece assai tenue;

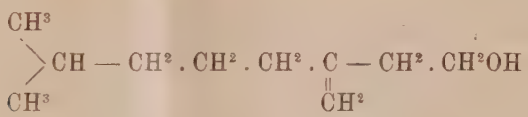
2°) la grande differenza (circa 15°) nel P. eb. e nel Ps;

3°) la differenza nei punti di fusione dei semicarbazoni dei due chetoni derivanti dalle ossidazioni e che, essendo per entrambi inattivi, dovrebbero coincidere: invece, quello dell'Isopulegone, corrispondente al Citronellol, fonde a 169°-170°, e l'altro fonde a 189°-190°.

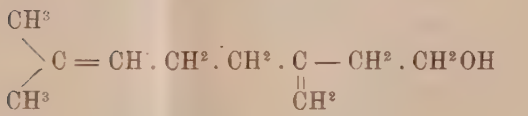
Neppure coll'altro alcool olefinico naturale, $C^{10}H^{20}O$, potrebbe confondersi il Bupleurol, cioè coll'Androl, trovato dal Semmler nei frutti del finocchio acquatico. Esso ne differisce per la qualità dell'odore, P. eb., Ps, e sopra tutto per il potere rotatorio: nè potrebbe essere Androl racemico, anche per il fatto che, secondo il Semmler, l'Androl non dà prodotto di ossidazione e tutte le sue proprietà lo rivelano alcool terziario.

Riassumendo, la formola grezza del Bupleurol è $C^{10}H^{20}O$. Per la sua struttura è diverso dai suoi due isomeri sinora studiati, il Citronellol e l'Androl. La formola che ad esso crediamo dover attribuire è la (I).

Esso sarebbe quindi un diidroderivato del Nerol (II)



Bupleurol (I)



Nerol (II)

col doppio legame nella estremità della catena saturato, e ciò per le ragioni che saranno esposte nella Nota seguente.

Ringraziamo il laureando G. Curreli per l'aiuto che ci ha dato nella estrazione e isolamento dell'alcool.

Cagliari. Istituto di Ch. gen. della R. Università.

Chimica-fisica. — *Spettri di assorbimento di alcuni sali uranilici*. Nota di Arrigo Mazzucchelli e Olga Greco d'Alceo[1], presentata dal Socio E. Paternò.

Qualche determinazione si è fatta pure coi sali uranosi. Così si è esaminato comparativamente lo spettro del cloruro uranoso (per riduzione elettrolitica del cloruro uranilico, in soluzione un po' acida) con lo stesso in presenza di un forte eccesso di urea (si potè usare solo questa base debolissima, perchè le altre, come si è osservato nella Nota precedente, dànno un precipitato nero di idrato uranoso). I due spettri, qui non riportati, non si distinguono sensibilmente fra loro, escludendosi così la formazione di composti di addizione.

Si è pure altrove osservato che da glicocolla e solfato uranilico ridotto con alcool al sole non può separarsi che solfato uranoso, indizio della stabilità (complessità) di questo sale; mentre col cloruro uranilico si è ottenuto un composto uranoso colla glicocolla, di cui si è data, sebbene con riserva, l'analisi. Correlativamente si è esaminata l'influenza che la presenza della glicocolla ha sugli spettri di assorbimento dei due sali. Già ad occhio questa risulta assai maggiore per il cloruro, che assume un color foglia morta, anzi che per il solfato. Colla spettrografia si è osservato quanto segue:

Lo spettro del solfato uranoso $\frac{M}{20}$ (per riduzione elettrolitica del sale uranilico, aggiunto della quantità necessaria di acido solforico) è riportato nella figura 6. Vi si trovano le righe dell'elio: 501.6; 492,2; 471.3; 447,2; 438.8; e la formula per le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla 501.6 è $\frac{10^6}{\lambda} = 1127 + 161.4\sqrt{d + 28.9}$ ed è stata dedotta da misure sullo spettro superiore. Nello spettro di assorbimento si osserva: una banda a 541 che si espande pressochè simmetricamente col crescere dello spessore; una col vertice a 496, la quale si espande poco verso il rosso, ma largamente verso il violetto, e una larga zona diffusa, che dalla parte più rifrangibile si confonde coll'assorbimento generale del violetto, e dall'altra parte è limitata fra 440 (spessori piccoli) e 443 (spessori maggiori): vi son poi indizî di un'altra banda di assorbimento nella parte meno rifrangibile (verso 595).

Lo spettro della soluzione di solfato uranoso più glicocolla (24 molecole) è riportato nella fig. 7. Vi si vedono le righe dell'elio: 587.6; 501.6; 492,2; 471,3; 447,2; 438.8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione

[1] V. questi Rendiconti, seduta del 15 dicembre 1912.

delle distanze in mm. dalla D è $\frac{10^6}{\lambda} = 1119 + 162{,}2\sqrt{d + 12{,}3}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

Lo spettro presenta lo stesso aspetto generale del solfato uranoso, ma con qualche leggero spostamento nei massimi delle bande. Così la banda a 540 ha il suo massimo ora a 546; quella a 496, conservando il suo aspetto, culmina a 505; il limite della zona diffusa dalla parte più rifrangibile sta fra 449 (spessori medî) e 445 (spessori massimi), e si intravvede una zona di assorbimento intorno a 434, mentre l'assorbimento della parte meno rifrangibile pare avere il suo massimo verso 606.

Lo spettro della soluzione di cloruro uranoso (soluzione $\frac{M}{20}$, circa 0,1N rispetto all'acido cloridrico, avuta per riduzione elettrolitica) è riportato nella fig. 8. Vi si vedono le righe dell'elio: 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla 501,6 è $\frac{10^6}{\lambda} = 1118 + 163{,}0\sqrt{d + 28{,}9}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

Nello spettro di assorbimento si osservano varie bande che si vanno considerevolmente estendendo col crescere dello spessore. Due sono riconoscibili anche cogli spessori minimi: una, la più permanente, ha il centro intorno a 541, mentre l'altra il cui *maximum* si trova a 496, col crescere dello spessore si espande assai più verso il violetto che non verso il rosso. Un po' meno permanente è una banda che comparisce più tardi, col centro verso 431, che si espande quasi ugualmente nelle due direzioni dello spettro. Nel violetto si ha assorbimento dalla 410 in poi, ma si hanno indizî di assorbimento crescente nella parte meno rifrangibile dello spettro, forse per una nuova banda, il cui centro si troverebbe verso 594.

Lo spettro della soluzione precedente, addizionata di glicocolla in forte eccesso (24 molecole per una di $UCl_4$), è riportato nella fig. 9. Vi si vedono le righe dell'elio: 587,6; 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla D è $\frac{10^6}{\lambda} = 1120 + 162{,}2\sqrt{d + 12{,}3}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

È evidente la differenza di questo spettro da quello precedente: in generale si ha un maggiore assorbimento, specie alle due estremità dello spettro, che ne costituisce la caratteristica diversità, e le bande preesistenti, mantenendosi le stesse per numero e caratteri qualitativi, sono assai più intense e larghe, e un po' spostate per quanto concerne la posizione dei massimi. Così, la banda a 541 ha ora il vertice a 555; quella a 496 lo ha a 508 (l'altra a 431 non si è cambiata), e l'assorbimento nel violetto comincia

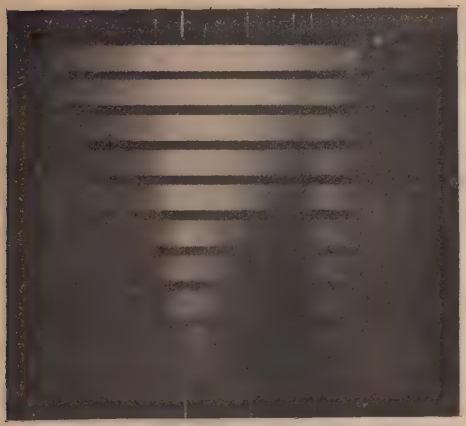


Fig. 6.
Solfato uranoso.

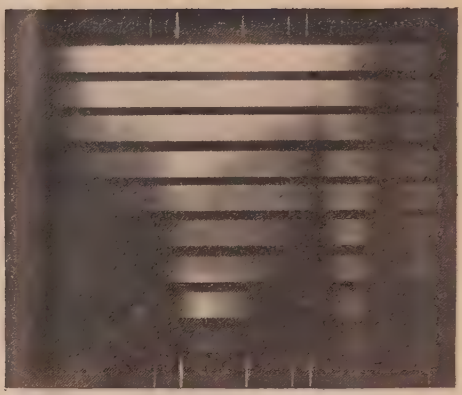


Fig. 7.
Solfato uranoso + glicocolla.

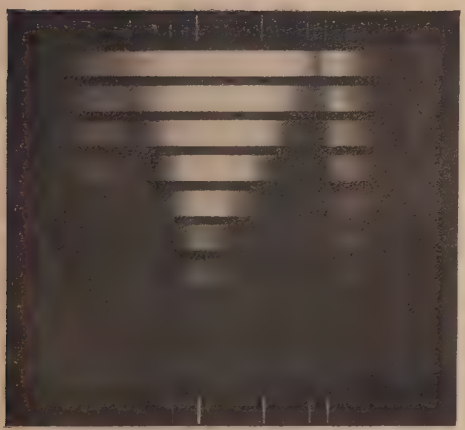


Fig. 8.
Cloruro uranoso.

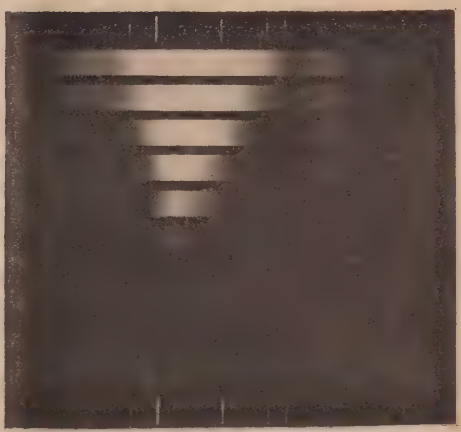


Fig. 9.
Cloruro uranoso + glicocolla.

colla 417. mentre l'assorbimento dei raggi meno rifrangibili accenna ancora a una banda intorno a 594. Forse l'allargamento delle bande è dovuto alle variazioni di acidità del liquido, mentre l'assorbimento maggiore dipende dalle nuove molecole del composto colla glicocolla Ad ogni modo è certo che la soluzione cloridrica risente assai più la presenza della glicocolla che non la solforica, in pieno accordo coi risultati del lavoro chimico. Una interpretazione sicura delle variazioni si potrebbe avere confrontando i varî spettri con quello del composto puro, ma, come si è accennato nella Nota sopra citata, non ci è finora stato possibile di ottenerlo se non in piccola quantità, onde non lo si è ancora potuto esaminare spettrograficamente come sarebbe desiderabile, e come si spera di fare in seguito (1).

L'esame degli spettri di assorbimento sarà usato ancora come sussidio in quello studio sui sali uranosi che, come ho accennato nella Nota precedente, si sta continuando in questo laboratorio: e ciò tanto più, in quanto i notevoli e recenti lavori di H. C. Jones hanno mostrato che gli spettri di assorbimento, oltre a definire gli individui chimici isolati, posson servire a seguire le graduali variazioni degli equilibri chimici in seno alle soluzioni.

Chimica. — *Azione dell'acqua distillata sull'alluminio non puro.* Nota di A. Scala, presentata dal Corrisp. A. Peratoner.

Questo studio è stato iniziato in collaborazione colla compianta sig^na. dott^a. Margherita Mengarini (2) ed è il seguito di altri, già pubblicati, sui metalli piombo, argento, platino, ecc. (3). Interrotta disgraziatamente la collaborazione, esso è stato da me proseguito e terminato, ed i risultati espongo nella Nota presente.

Si doveva conoscere se l'alluminio, metallo non ossidabile, si disciolga nell'acqua distillata, allo stato colloidale, come fanno l'argento ed il platino. Perciò, fu foggiato a coppa un pezzo di lamina di alluminio, acquistata dalla Casa Kahlbaum di Berlino; fu pulimentata con carta vetrata la superficie

(1) Da esperienze che ho in corso sembra che lo si possa ottenere dalla insolazione del pirouranato potassico sospeso in una soluzione idroalcoolica di glicocolla; ma la riduzione procede assai lentamente. A. M.

(2) Di questo lavoro ha già fatto cenno la predetta signora nella conferenza alla Società chimica di Milano. Rendiconti della Società chimica italiana, serie 2ª, vol. IV, pag. 221, an. 1912.

(3) Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei, vol. 18, pag. 111.
» » » » » » » 18, pag. 542.
» » » » » » » 19, pag. 505.
» » » » » » Memoria, vol. VIII, 1911.

interna della coppa, per mettere a nudo il metallo, fu lavata prolungatamente prima con acqua comune, per allontanare il pulviscolo aderente, poi con acqua distillata comune e finalmente con acqua distillata, ridistillata in apparecchio di vetro colle precauzioni indicate da Kohlrausch per le determinazioni di conducibilità. Dopo ciò, si riempiva la coppa con acqua distillata pura e si riscaldava direttamente con fiamma a gas così da far bollire l'acqua dolcemente e prolungando l'ebollizione per molte ore, avendo cura di aggiungere sempre nuova acqua distillata pura, per sostituire quella evaporata.

Si osservava, dopo qualche ora, alla superficie del liquido, una pellicola dorata non continua, e la parte immersa della capsula assumeva pure una tinta dorata, la quale, col proseguire dell'ebollizione, scompariva quasi per intero, tanto dalla pellicola, quanto dalla capsula.

Il liquido concentrato presentava all'ultramicroscopio i caratteri di una soluzione colloidale e veramente conteneva allumina, come le reazioni hanno chiaramente dimostrato.

Nessun dubbio, quindi, che l'alluminio si fosse sciolto nell'acqua distillata, non già allo stato metallico, ma allo stato di ossido idrato, dopo, cioè, di aver subìto una ossidazione. Per questo, l'alluminio sembra discostarsi dai metalli argento e platino, i quali, presumibilmente, si sciolgono allo stato metallico (1). Oscurissima è apparsa la colorazione dorata della pellicola e della superficie interna della coppa, poichè non si poteva supporre dovuta ad un sottossido, come credeva la signora Mengarini, non conoscendosi composti colorati dell'alluminio; e nemmeno si poteva supporre dovuta ad uno stato fisico dell'ossido idrato, perchè non si trova alcun cenno certo di questo nella non scarsa letteratura chimica e chimica-colloidale. Ma di ciò avrò occasione di parlare in seguito: ora noto che l'esperienza, antecedentemente descritta, offre il fianco alla obbiezione, ripetuta da molti, che la soluzione colloidale si formi, non già per azione dell'acqua distillata, ma dei gas o vapori acidi, alcalini o neutri, contenuti sempre negli ambienti dei laboratorî chimici.

Per evitare questa obbiezione, è stata ripetuta l'esperienza in condizioni un po' diverse da quelle antecedentemente descritte.

La coppa di alluminio fu pulimentata internamente e nuovamente con carta vetrata, così da mettere a nudo la superficie metallica; poi, dopo lavata, come è stato già detto, fu riempita di acqua distillata recentissima, e posta sotto una campana, ove già trovavasi una vaschetta di porcellana, contenente soluzione concentrata di idrossido di potassio. Così facendo, si riduceva al minimo la quantità di acido carbonico che poteva sciogliersi nell'acqua, come pure degli altri gas o vapori acidi eventualmente esistenti nell'aria ambiente, perchè il contatto dell'acqua coll'aria era brevissimo e perchè sotto la cam-

(1) Rendiconti Soc. chim. ital., serie 2ª, vol. IV, pag. 220, an. 1912.

pana l'acqua avrebbe potuto cedere, se non tutti, almeno in parte quei gas o vapori assorbibili dallá potassa.

Questa esperienza fu iniziata nel luglio del 1910, e l'acqua rimase in contatto coll'alluminio fino al novembre dello stesso anno, ad una temperatura che aveva oscillato tra 22° e 26°, senza che apparisse alcun segno di alterazione.

Però, nel novembre stesso osservai che la superficie metallica immersa incominciava a perdere il suo colorito bianco caratteristico e diveniva scura; e, dopo due giorni, era decisamente nerastra. Contemporaneamente apparve una leggera pellicola bianca alla superficie dell'acqua e, in seguito, alcune bolle bianche che accennavano all'inizio di una schiuma bianca causata da sviluppo di gas in seno ad una soluzione colloidale di allumina.

Attesi solo qualche giorno, poi decantai l'acqua dalla coppa e feci asciugare all'aria la coppa stessa. Nell'acqua trovai allumina in quantità piccola, e sulla superficie immersa vidi uno strato di materia bianco-giallastra, in qualche punto anche marrone, che difficilmente si distaccava e che un'analisi sommaria dimostrò essere costituito, in massima parte, di allumina con traccie di ferro e di una sostanza marrone, insolubile anche negli acidi concentrati.

Ripetei l'esperienza, aumentando solo la superficie dell'alluminio immersa, disponendo sul fondo della coppa un buon numero di listerelle pulimentate di alluminio della qualità stessa di quello della coppa.

L'esperienza fu iniziata il 27 dicembre 1910. Dopo tre mesi all'incirca, la superficie metallica immersa divenne scura, quasi nera, come nella esperienza antecedente, e contemporaneamente cominciarono a manifestarsi delle bollicine di gas, che uscivano di tanto in tanto dal cumulo delle listerelle ed ascendevano alla superficie liquida, in ispecie quando col pugno si batteva sul tavolo ove era posta la coppa.

Dal 27 marzo al 18 aprile fu continuo lo sviluppo di gas, il quale può essere approssimativamente valutato a più di 100 cmc. Il 18 aprile fu interrotta l'esperienza: il liquido, contenuto nella coppa, fu versato in un *becher* di vetro di Jena, ed aveva un aspetto molto torbido, per un finissimo precipitato bianco in sospensione. La coppa e le listerelle erano ricoperte, quasi per intero, di uno strato fortemente aderente di allumina, dello stesso colore di quello formatosi nella esperienza antecedente.

Ho determinato l'allumina contenuta nell'acqua, decantata dalla coppa, non già per conoscere la quantità di alluminio in questa esperienza trasformato, ma per offrire un dato numerico a chi voglia farsi un'idea concreta della importanza della reazione. L'allumina è stata sciolta nella potassa caustica; la soluzione è stata filtrata quantitativamente, per liberarla dalle pochissime sostanze rimaste indisciolte, ed il filtrato trattato con cloruro d'ammonio, per precipitare nuovamente l'allumina.

Ho ottenuto:

$$Al_2O_3 \text{ gr. } 0{,}2838 = Al \text{ gr. } 0{,}1505.$$

Tuttociò non bastava per chiarire interamente il fenomeno: era necessario di conoscere ancora se il gas che si sviluppava fosse unico, oppure risultasse di una mescolanza, e se la reazione, nel suo andamento, assumesse una fisonomia speciale e caratteristica. Perciò, ripetei l'esperienza, disponendola in modo da raccogliere una parte del gas (raccoglierlo tutto era impossibile) che si sviluppava nella trasformazione dell'alluminio, per azione dell'acqua distillata. E, cioè, nel fondo della coppa pulimentata internamente, ho messo delle listerelle di alluminio, pure pulimentate, e sopra queste una coppetta-imbuto, dello stesso alluminio, colla concavità in basso, la quale coppetta aveva un foro alla sommità della curvatura, munito di un corto tubo, pure dello stesso alluminio ed ivi fissato per pressione. Riempivo la coppa interamente di acqua distillata pura, così da sommergere il tubo del piccolo imbuto, che copriva le listerelle e con opportune manovre scacciavo tutta l'aria trattenuta dalle listerelle stesse. Riempivo un eudiometro graduato, della capacità di 25 cmc., con acqua distillata pura e lo capovolgevo sul tubo corto dell'imbutino di alluminio, per raccogliere il gas che si sviluppava al di sotto di questo. Il tutto ho messo sotto campana, in presenza di soluzione concentrata di potassa caustica. L'esperienza è stata iniziata il 20 aprile e seguìta attentamente e scrupolosamente.

Ecco il diario delle osservazioni:

*1 maggio.* La superficie metallica immersa e visibile comincia ad annerirsi. Nell'eudiometro si osserva una bolla piccolissima, forse di aria rimastavi.

*7* » La stessa superficie metallica è fortemente annerita. Nell'eudiometro la bolla non è ingrandita.

*8* » Alla superficie del liquido si vede manifestamente un po' di ossido idrato bianco ed un abbondantissimo sviluppo di gas, tale da far sembrare in fermentazione il liquido. Molte bolle persistono alla superficie, per le proprietà colloidali acquistate dall'acqua. Comincia a raccogliersi gas nell'eudiometro; però in proporzione apparentemente molto minore di quella in cui si sviluppa all'esterno dell'imbutino.

*9* » Separazione abbondante di ossido idrato; sviluppo abbondantissimo di gas all'esterno, abbondante sotto l'imbuto. Schiuma abbondante alla superficie dell'acqua. Nel pomeriggio, pare che si intensifichino il processo di ossidazione e lo sviluppo di gas.

*10* » Sviluppo fortissimo di gas sotto l'imbuto; in una notte l'eudiometro si è riempito, ed il gas ha forse traboccato. Esternamente

pare che lo sviluppo di gas non sia aumentato; però alla superficie del liquido vi ha tale una schiuma che non riesce visibile il fondo della coppa.

*11 maggio* Nella notte il gas ha riempito l'eudiometro e forse ha traboccato. Alle 8 si sostituisce un altro eudiometro, il quale alle 17 è nuovamente pieno di gas. Si sostituisce un altro eudiometro pieno di acqua.

*12* » Nella notte l'eudiometro non si è riempito totalmente. La reazione accenna a diminuire. Alle 10 il gas ha riempito l'eudiometro, che si sostituisce immediatamente.

*15* » Il gas ha traboccato. Alle 11 si sostituisce l'eudiometro.

*16* » Alle 11 il gas raccolto nell'eudiometro ha appena il volume apparente di 10 cmc.

*17* » Alle 12 il gas raccolto ha raggiunto il volume apparente di 15 cmc.

*18* » Alle 11 il gas è aumentato fino a 22,7 cmc.

*19* » Alle 8 il gas ha riempito l'eudiometro, che si sostituisce immediatamente con altro pieno di acqua. Nel contempo si toglie dalla coppa un po' d'acqua, che si mette in disparte in un *becher* di vetro di Jena.

*22* » Il gas ha raggiunto il volume apparente di 10 cmc.

*23* » Il gas è arrivato, alle 16, a 15 cmc. Fuori dell'imbutino nulla di notevole.

*24* » Alle 17 il gas ha raggiunto il volume apparente di 18 cmc.

*27* » Alle 10 il gas ha raggiunto il volume di 25 cmc. Si sostituisce un altro eudiometro pieno di acqua distillata.

*29* » Alle 15 il gas ha raggiunto il volume apparente di 5,0 cmc.

*30* » » 15 » » » » » 7,5 »

*31* » » 16 » » » » » 9,0 »

*1 giugno* » 15 » » » » » 10.5 »

*2* » » 16 » » » » » 12,0 »

*5* » » 16 » » » » » 16,0 »

*6* » » 16 » » » » » 17,5 »

*7* » » 18 » » » » » 18.5 »

*8* » » 18 » » » » » 19.5 »

*9* » » 16 » » » » » 20,5 »

*12* » » 10 » » » » » 25,0 »

Si interrompe l'esperienza.

L'acqua, molto torbida, si decanta nel *becher*, ove già era stata messa quella esuberante, facendo rimanere in posto la coppetta-imbuto e le listerelle sottostanti.

Si osserva che la superficie metallica esterna, ovvero esposta alla luce, è ricoperta di uno strato di idrossido gelatinoso, che facilmente si asporta con un leggero strofinamento col polpastrello del dito o con una barba di penna. Sotto questo strato gelatinoso se ne trova un altro di idrossido colorato in giallo chiaro, fortemente addensato, tenacemente aderente al metallo e qua e là chiazzato o striato di un vero marrone più o meno scuro.

La coppetta imbuto, nella parte inferiore, e le laminette, sotto questa disposte, avevano un colorito bianco e non giallo, pur essendo ricoperte, in tutta la superficie, di uno strato di idrossido addensato e fortemente aderente.

Per una determinazione quantitativa dell'idrossido, formatosi per trasformazione dell'alluminio, ho tentato di distaccare lo strato aderente al metallo, evitando di asportare particelle del metallo stesso. Ciò è stato da me ottenuto solo in parte, riscaldando direttamente, con fiamma a gas e per piccole porzioni, la coppa, la coppetta-imbuto, e le listerelle, perchè l'idrossido nel riscaldamento si sollevava e schizzava, rimanendone però aderente una porzione non piccola, che in nessun modo è stata potuta asportare. Debbo far notare che distaccandosi l'ossido, l'alluminio sottostante non era bianco lucente, ma di un colorito marrone ed opaco.

L'ossido, così raccolto, è stato sospeso nell'acqua e trattato a caldo con potassa caustica. Si è ottenuto una soluzione ed un residuo marrone, il quale è stato poi raccolto su di un piccolo filtro, lavato lungamente con soluzione debole di potassa bollente e finalmente con acqua distillata.

La soluzione è stata unita all'acqua decantata dalla coppa e contenente dell'idrossido di alluminio, per avere un'unica soluzione nella potassa; la sostanza marrone è stata distaccata dal filtro nel miglior modo, con una spruzzetta, e passata in una capsula di porcellana.

*Soluzione.* Questa soluzione, debolmente colorata in giallo, è stata trattata con cloruro d'ammonio, per precipitare l'allumina, la quale poi è stata raccolta, lavata e pesata colle prescrizioni note per questa determinazione. Ho ottenuto:

$$Al_2O_3 \text{ gr. } 1.19558 = Al \text{ gr. } 0{,}6341$$

Quantità molto inferiori alla realtà, perchè, come ho già detto, una gran parte dell'idrossido è rimasto tenacemente adeso alla superficie metallica.

*Sostanza marrone.* La sostanza marrone era in quantità troppo piccola per un'analisi vera e propria; sibbene sufficiente per alcune indagini soltanto.

Trattata ripetutamente con acido cloridrico a freddo ed a caldo, si è disciolta solo in parte, e nella soluzione è stato trovato ferro ed allumina. La parte indisciolta, trattata con acqua regia a caldo, si è disciolta ancora in parte e la parte disciolta risultata di ferro e di allumina. Finalmente il residuo è stato fuso con una piccola quantità di carbonato di potassio, e nel prodotto della fusione ho potuto constatare ancora il ferro. Non mi è stato

possibile di ricercare la silice, che certamente doveva far parte di questa combinazione, sia chimica, sia colloidale, perchè le proprietà troppo chiaramente la scoprono. Cioè, cotesta sostanza marrone non può essere un misto di ossido di ferro e di allumina, perchè questa avrebbe dovuto sciogliersi nei ripetuti trattamenti alcalini, e l'ossido di ferro residuo avrebbe dovuto sciogliersi in seguito nell'acido cloridrico o nell'acqua regia. Invece, sempre vediamo che si sciolgono uniti ferro ed allumina, come prodotti di disgregazione parziale di un composto, che li contenga ambedue, legati con un'affinità non debole.

*Gas.* Il gas che si è potuto raccogliere e misurare è stato di cmc. 225; però non è che una parte di quello che veramente si è formato nella reazione e che non è stato raccolto.

Per l'analisi del gas ho operato come segue;

Ho misurato il gas, raccolto nell'eudiometro, alla temperatura dell'ambiente ed alla pressione del momento, servendomi di un bagno a mercurio: 20,5 cmc. Ho introdotto nell'eudiometro un pezzetto di potassa caustica; ho rimescolato abbondantemente, per assorbire l'acido carbonico, nel caso che fosse stato presente, ed ho nuovamente misurato il gas: 20,5 cmc. Ho introdotto un tubicino di vetro pieno di acido pirogallico compresso, ho agitato di nuovo lungamente ed ho di nuovo misurato il gas: 20,5 cmc. Quindi il gas non contiene nè acido carbonico nè ossigeno.

Per vedere se fosse idrogeno, ho preso in un eudiometro un'altra porzione di gas, misurata esattamente: poi l'ho mescolata ad un certo volume di ossigeno, pure misurato esattamente: ho fatto scoccare la scintilla, tenendo immerso quasi interamente l'eudiometro nel mercurio, ed ho avuto una esplosione abbastanza forte. È rimasto un residuo di gas che pure ho misurato.

Ecco i dati numerici:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gas preso per la determinazione, a 0° e 760$^{mm}$: | | | cmc. | 6,1 |
| Gas, più ossigeno aggiunto | » | » | » | 18,0 |
| Gas residuo dalla esplosione | » | » | » | 6,0 |

Il residuo di gas è forse un miscuglio d'azoto e di idrogeno formatosi per l'aria probabilmente contenuta nell'ossigeno usato, che era quello elettrolitico del commercio, travasato in apparecchi appositi.

In ogni modo, non mi pare dubbio che il gas, sviluppatosi nel contatto dell'acqua distillata coll'alluminio, sia idrogeno, troppo evidentemente svelandolo i fatti.

Dunque, dalla reazione dell'acqua distillata sull'alluminio si ottiene: allumina; una sostanza marrone che è un composto di allumina, ferro, e forse silice; gas idrogeno.

Chimica — *Sul calore di formazione di composti organici d'addizione. I. Picrati.* Nota di B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Ciamician.

Agronomia. — *Sul comportamento dei semi delle piante spontanee nel terreno e sulla scarsa efficacia dei lavori del suolo per provocare la distruzione delle erbe infestanti.* Nota di O. Munerati, presentata dal Socio R. Pirotta.

Patologia vegetale. — *Su la supposta origine europea del cancro americano del castagno.* Nota di G. Pantanelli, presentata dal Socio G. Cuboni.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

## MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Lumia C. *La teoria biochimica della concimazione.* Pres. dal Socio Pirotta.

## RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio Struever, relatore, a nome anche del Socio Viola, legge una relazione la quale conclude col proporre la inserzione nei volumi accademici del lavoro: *Le specie minerali finora trovate nei granuliti di Cala Francese nell'isola della Maddalena*, del prof. D. Lovisato.

La proposta della Commissione, messa ai voti dal Presidente, è approvata dalla Classe, salvo le consuete riserve.

## PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà il triste annuncio della morte del Corrisp. prof. Giulio Vassale, avvenuta il 3 gennaio 1913; apparteneva il defunto

all'Accademia, per la Patologia, sino dal 14 luglio 1907: del Socio straniero Sir Giorgio Darwin, mancato ai vivi il 7 dicembre 1912; faceva parte l'estinto dell'Accademia, per la Meccanica, sino dal 23 agosto 1897 — e del Socio straniero prof. Paolo Gordan, morto il 21 dicembre 1912; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Matematica, sino dall'11 settembre 1904.

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich, dopo lettura e approvazione del verbale della seduta precedente, presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci Bassani, Bianchi, dal Corrisp. Pascal, e due volumi del *Compendio di anatomia umana* del Corrisp. Fusari. Fa inoltre menzione dei lavori dei signori Agamennone, D'Erasmo, Manasse, Martelli; del vol. 4° delle *Oeuvres de Fermat* coi complementi di C. Henry; del vol. 3° delle *Oeuvres de Charles Hermite*, pubblicazione curata da E. Picard; del fasc. 1° dei *Disegni della flora dell'isola di Formosa*, a cura di B. Hayata; e dei fascicoli 39, 40, 43 contenenti altri risultati zoologici delle campagne scientifiche del Principe di Monaco.

Lo stesso Segretario offre, a nome dell'autore, la bella pubblicazione: *An appreciation of two great Workers in Hydraulics: G. B. Venturi — C. Herschel*, fatta da Walter G. Kent colla collaborazione dell'ing. Ernesto Mancini.

Il Socio Volterra fa omaggio di una biografia di Armand Gautier scritta da E. Lebon, e di una raccolta di letture fatte in occasione del 20° anniversario della fondazione della Università Clark, a Worcester Mass.; e offre le sue pubblicazioni: *Leçons sur l'intégration des équations différentielles aux dérivées partielles, professés à Stockholm*, e: *Sur les équations intégro-différentielles et leurs applications.*

## CONCORSI A PREMI

Il Segretario Millosevich dà comunicazione del seguente

Elenco dei lavori presentati per concorrere al premio di S. M. il Re per la *Fisica*.

(Premio L. 10.000. — Scadenza 31 dicembre 1912).

1. Arnò Riccardo. 1) « Rivelatore di onde hertziane a campo Ferraris ». (2 Note) (st.). — 2) « Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi Ferraris sotto l'azione di correnti continue, interrotte ed alternate, e

di onde hertziane » (7 Note) (st.). — 3) « Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi Ferraris sotto l'azione di correnti interrotte ed alternate di minima intensità, ed in particolare di correnti telefoniche » (st.). — 4) « Galvanometro telefonico » (st.). — 5) « Apparecchio a campo magnetico rotante, per la misura delle correnti di alta frequenza e delle correnti indotte (correnti faradiche) usate per scopo medicale » (st.). — 6) « Galvanometro telefonico a campo Ferraris. Suo impiego come frequenziometro » (st.). — 7) « Il Galvanometro telefonico Arnò della Ditta Carpentier di Parigi. Presentazione dell'apparecchio in funzionamento presso il Laboratorio di Elettrotecnica della R. Scuola di applicazione per gli Ingegneri in Roma » (in collab. coll'ing. Giulio Giulietti » (st.). — 8) « Sull'impiego del Galvanometro telefonico nella ordinaria pratica telefonica » (ms.). — 9) « Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi alternativi. — Nuovo rivelatore di onde hertziane » (st.).

2. Corbino O. M. — 1) « Sui condensatori ad alluminio e sulle proprietà degli strati coibenti molto sottili » (st.). — 2) « Studio ottico degli strati sottili deposti per elettrolisi sull'anodo di alluminio » (st.). — 3) « Sul rocchetto d'induzione » (st.). — 4) « L'isteresi magnetica del ferro per correnti di alta frequenza » (st.). — 5) « Ricerche teoriche e sperimentali sul rocchetto di Ruhmkorff » (st.). — 6) « La quantità di elettricità cui dà passaggio la scintilla di induzione e la sua cosiddetta resistenza » (st.). — 7) « Un dispositivo per la produzione di correnti continue ad alta tensione praticamente costanti (st.). — 8). « Oscillazioni elettriche persistenti ottenute con un condensatore e una dinamo in serie » (st.). — 9) « Correnti oscillatorie persistenti per accoppiamento di una dinamo in serie con un motore in derivazione senza condensatore » (st.). — 10) « Sulle oscillazioni elettriche ottenibili col sistema dinamo serie-condensatore » (st.). — 11) « Un dispositivo elettromeccanico per la produzione diretta di correnti continue in oscillazioni persistenti di frequenza elevata » (st.). — 12) « Sulle correnti dovute all'effetto Volta e sulla sede della f. e. m. di contatto » (st.). — 13) « Il fenomeno Zeeman e il secondo principio della termodinamica » (st.). — 14). « L'emissione luminosa nei vari azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico » (st.). — 15) « Le tensioni create in un corpo elastico dalle distorsioni di Volterra e la conseguente doppia rifrazione accidentale » (st.). — 16) « Sulla produzione di campi ciclici per mezzo di oscillazioni smorzate nei dispositivi di Artom » (st.). — 17) « Sulla natura corpuscolare delle radiazioni elettriche » (st.). — 18) « Oscillazioni termiche delle lampade a filamento sottile percorse da correnti alternate e conseguente effetto raddrizzatore per la presenza di armoniche pari » (st.). — 19) « Sulla origine di alcune gravi anomalie recentemente osservate nello studio del fenomeno Zeeman » (st.). — 20) « Sulla distribuzione delle linee isodinamiche tra i poli di un elettromagnete » (st.). — 21) « Sulle anomalie

del fenomeno Zeeman. Replica al dott. M. Tenani » (st.). — 22) « Sul fenomeno Majorana nei campi oscillatori » (st.). — 23) « Sulle forze quasi-elastiche dovute ai movimenti Browniani » (st.). — 24) « Variazioni periodiche di resistenza dei filamenti metallici sottili resi incandescenti con correnti alternate e deduzione delle loro proprietà termiche a temperatura elevata » (st.). — 25) « Azioni elettromagnetiche dovute agl'ioni dei metalli deviati dalla trajettoria normale per effetto di un campo » (st.). — 26) « Lo studio sperimentale del fenomeno di Hall e la teoria elettronica dei metalli » (st.). — 27) « Sul calore specifico dei metalli a temperature elevate » (st.). — 28) « Ricerche magneto ottiche » (st.).

3. Garbasso Antonio. 1) « Ricerche su le scariche oscillanti, con applicazioni alla teoria dell'analisi spettrale e alla telegrafia senza filo. Le scariche oscillanti nei sistemi di conduttori complessi ecc. (st.). — 2) « La struttura degli atomi materiali » (st.). — 3) « Eccitatori di Hertz con spettro d'emissione a più righe » (st.). — 4) « Il miraggio » (st.). — 5) Trajettorie e onde luminose in un mezzo isotropo qualunque » (st.). — 6) Trajettorie e onde luminose In un particolare mezzo isotropo e non omogeneo » (st.). — 7) « Modelli per la superficie d'ondà del miraggio » (st.). — 8) « Sopra il problema più generale dell'ottica » (in collaborazione con Guido Fubini) (st.). — 9) « Su la teoria degli spettri a doublets » (st.). — 10) « Il moto di un elettrone nel campo magnetico » (st.). — 11) « Geometria e cinematica del fenomeno di Zeeman » (st.). — 12) « Sopra un particolare fenomeno di diffusione » (st.). — 13) « Sopra una vecchia esperienza di Bennet e Volta » (in collaborazione con Giovanni Vacca (st ). — 14) « Su la diffusione del potenziale elettrostatico nell'aria » (in collab. Id.) (st.). — 15) « Su la polarizzazione rotatoria dei raggi di forza elettrica » (st.). — 16) « Su la derivazione delle correnti a regime variabile » (st.). — 17) « Id. Id. seconda comunicazione » (st.). — 18) « L'emissione della luce » (st.). — 19) « Fisica d'oggi, filosofia di domani » (st.).

4. Zoccoli Alfredo. « Apparecchi fisici » (ms.).

## CORRISPONDENZA

Il dott. Filippo De Filippi, a mezzo del Presidente Blaserna, presenta all'Accademia una sommaria Relazione sul progetto d'una esplorazione scientifica da compiersi in una estesa ed elevata regione del Karakoran, esplorazione che sarebbe da lui capitanata col concorso di specialisti in geografia di posizione e in geofisica. Il dott. De Filippi unisce uno schizzo sommario della regione, che sarebbe il campo delle ricerche e chiede l'appoggio specialmente morale dell'Accademia.

Il Presidente, mentre mette in bella luce i meriti del De Filippi, compagno di quasi tutte le grandi esplorazioni compiute dal Duca degli Abruzzi, encomia vivamente il progetto, all'attuazione del quale il De Filippi ha già ottenuto da Istituti esteri grosse sovvenzioni, si compiace che una spedizione con concorso internazionale sia guidata da un Italiano e composta di studiosi italiani, e propone che l'Accademia dia il suo pieno appoggio morale al progetto, aggiungendo un piccolo contributo economico.

La Classe approva all'unanimità la proposta del Presidente.

La Relazione del dott. De Filippi, ridotta a forma di Nota per i Rendiconti, sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.